Über

Kondensationsprodukte des Cyanacetamids und des Cyanessigesters.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Arnold Corti

aus Winterthur (Schweiz).

ZÜRICH

Art. Institut Orell Füssli

1899.

Über

Kondensationsprodukte des Cyanacetamids und des Cyanessigesters.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

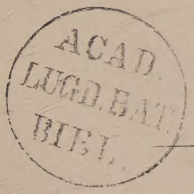
der

Kgl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Arnold Corti

aus Winterthur (Schweiz).



ZÜRICH
Art. Institut Orell Füssli
1899.

Meiner Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. J. Thiele, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Bœyer, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Das Cyanacetamid, $CH_2(CN) - CO\,NH_2$ wurde zuerst von van t'Hoff[1]) dargestellt, indem er eine Lösung von Cyanessigester in Ammoniak eindampfte. Als einzige, nähere Angabe findet sich die Bemerkung, dass das Cyanacetamid, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 105° zeige, und dass es teilweise flüchtig sei.

Analyse: gef. Stickstoff 33,94 %
ber. „ 33,33 %.

Henry[2]) hat später den Schmelzpunkt des Cyanacetamids zu 118° gefunden, macht aber sonst ebenfalls keine näheren Angaben.

Der bedeutende Unterschied zwischen diesen Zahlen, sowie der Umstand, dass das Cyanacetamid bei gleicher Darstellungsweise oft in Blättchen, oft in derben Kristallen auskristallisiert, liess nun die Vermutung nahetreten, dass entweder bei einem der genannten Autoren ein Irrtum vorlag, oder dass das Cyanacetamid in zwei isomeren Formen existiert.

In Beziehung hierauf habe ich nun einige Versuche gemacht, die wohl sicher darauf hinweisen, dass das Cyanacetamid nur in einer Form vom Sp. 118° existiert. Die hauptsächlichsten dieser Versuche sind im experimentellen Teile näher beschrieben worden. Ich habe wohl bei verschiedenen Versuchen mit reinem Cyanacetamid sowohl durch Sublimation, als auch durch Einwirkung chemischer Agentien Produkte erhalten, deren Schmelzpunkte bei 105° und wenig höher lagen, doch erwiesen sie sich bei näherer Untersuchung stets als durch Zersetzungsprodukte verunreinigtes Cyanacetamid. Eine Analyse von solch niedrig schmelzenden Produkten ergab ganz unbrauchbare Zahlen. Es scheint demnach, dass van t'Hoff unreines Material in Händen gehabt hat, worauf übrigens auch die oben angeführte Analyse hinzudeuten scheint[3]).

---

[1]) Ber. 7, 1383.

[2]) Bl. 48, 656; Compt. rend. 102, 1395.

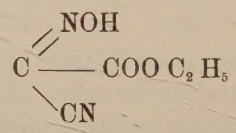
[3]) Es sei hier auch bemerkt, dass van t'Hoff als Schmelzpunkt für die Cyanessigsäure 55° angibt[1]), während Henry[2]) ihn bei 65°—66° und Fiquet[3]) bei 69°—70° gefunden haben.

[1]) J. 1875, 528. [2]) Soc. 52, 797. [3]) Ann. de Chimie 1893, 29, 441.

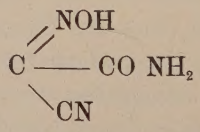
Da ich über die Darstellung und die Eigenschaften des Cyanacetamids nähere Angaben in der Literatur nicht finden konnte, habe ich versucht, diesen Körper in grösseren Mengen und in reinem Zustande darzustellen. Als beste Methode erwies sich statt des Eindampfens der ammoniakalischen Lösung des Esters das einfache Übergiessen desselben mit konzentriertem Ammoniak in Eiskühlung unter gutem Umrühren. Man erhält so das Cyanacetamid rein und fast quantitativ vom Sp. 118°.

Haller[1]) hat gezeigt, dass man im Cyanessigester ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzen kann. Die Methylenwasserstoffe sind aber durch den Einfluss des Cyans sehr reaktionsfähig geworden. Sie müssen sich demnach leicht durch Halogene und Radikale ersetzen lassen.

Müller[2]) hat durch Einwirkung von Amylnitrit auf Natriumcyanessigester das Natriumsalz des Isonitrosocyanessigesters bekommen, und daraus durch Säuren den Ester:



Es lag nun nahe, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyanacetamid zu untersuchen. In der That reagiert Cyanacetamid sehr leicht mit salpetriger Säure. Der Amidrest bleibt hiebei unverändert, während die beiden Methylenwasserstoffe durch die Gruppe = NOH ersetzt werden, unter Bildung des Körpers:



also eines Isonitrosocyanacetamides. Dieser Körper ist unter dem Namen „Desoxyfulminursäure“ schon von Seidel[3]) beschrieben worden. Seidel hat aus fulminursaurem Silber und Jodäthyl einen Körper von der Formel $C_3 H_2 N_3 O_3 (C_2 H_5)$ erhalten und daraus beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Acetaldehyd die Desoxyfulminursäure. Er macht keine Angaben über die Ausbeute, doch verarbeitet er wegen der Explosionsgefahr nie mehr wie 10 gr. fulminursaures Silber. Eine Konstitutionsformel für die neue Säure stellte er nicht auf

Nef[4]) weist in seiner zweiten Abhandlung über das zweiwertige

[1]) Haller, Compt. rend. 104, 1626.
[2]) Müller, Ann. de Chimie 1894, I. 504.
[3]) Seidel, Ber. 25, 431, 2756.
[4]) Nef, Ann. 280, 331.

Kohlenstoffatom die Identität der Desoxyfulminursäure von Seidel mit Cyanisonitrosoacetamid nach. Er erhielt durch vierstündiges Erhitzen von Cyanisotrosoessigester mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 100° einen sauren Körper, dem er folgende Konstitution zuschreibt:

$$\begin{array}{l} CN - C = NOH \\ \quad\quad\;\; | \\ OH - C = NH \end{array}$$

und der identisch ist mit der von Seidel beschriebenen Desoxyfulminursäure.

Die Entstehung dieser Säure aus Cyanacetamid und salpetriger Säure, nach welcher Methode man die Säure sehr bequem und in guter Ausbeute bekommt, ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Nef'schen Formel.

Die Formel $\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup NOH \\ C \text{———} CO\,NH_2 \\ \diagdown CN \end{array}$ der Desoxyfulminursäure, die sich aus ihrer Entstehung aus Cyanacetamid ergibt, liess erwarten, dass salpetrige Säure nun noch einmal reagieren würde, und zwar mit der Amidogruppe, indem ich so zu stickstoffreichen, offenen Ketten zu gelangen hoffte.

Dass die salpetrige Säure auf Desoxyfulminursäure nach der Nefschen Formel unter Bildung einer Nitrosoverbindung

$$\begin{array}{l} CN - C = NOH \\ \quad\quad\;\; | \\ OH - C = N - NO \end{array}$$

einwirken würde, war von vornherein nicht zu erwarten; denn Baeyer[1]) hat schon früher folgenden allgemein giltigen Satz aufgestellt:

„Nur solche Imidosubstanzen liefern Nitrosoverbindungen, welche einen basischen Charakter besitzen"; so liefern z. B. Succinimid $\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array}\!\!>NH$ und Isatin resp. Pseudoisatin: $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO - CO \diagup \\ \diagdown NH \end{array}$ keine Nitrosoverbindungen.

Aber auch die zahlreichen Versuche, die Amidogruppe zu diazotieren, führten zu keinem gewünschten Resultat. Die Diazotierungsversuche wurden sowohl in wässeriger, wie auch in alkoholischer Lösung, als auch mit Amylnitrit unternommen. Jedesmal erhielt ich das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Bemerkenswert ist übrigens, dass die Desoxyfulminursäure imstande ist, schon in der Kälte Natriumnitrit unter Bildung des gelben Natriumsalzes zu zersetzen.

---

[1]) Baeyer, B. 2, 683.

Da die Diazotierungsversuche mit Cyanisonitrosoacetamid misslangen, versuchte ich durch Einführung von Halogen in das Cyanacetamid die Amidogruppe der Einwirkung von salpetriger Säure zugänglicher zu machen. Es wurden zunächst Versuche gemacht, das Monobromderivat des Cyanacetamids CH Br CN CO NH_2, darzustellen.

Brom, ebenso Chlor, wirkt sehr leicht auf Cyanacetamid ein unter Bildung von Dibrom- resp. Dichlorcyanacetamid.

Bei Versuchen, Fulminursäure mit Nitrocyanacetamid zu identifizieren, erwähnt Nef[1]) in einer Fussnote, dass er vom Monobromcyanacetamid ausgegangen sei, einem Körper, den man leicht aus Cyanacetamid und Brom mit Wasser erhalten könne. Sp. 122°.

Ich habe versucht, zu diesem nämlichen Körper zu gelangen, habe aber stets ein Dibromcyanacetamid vom nämlichen Schmelzpunkte 122° gefunden. Da in der Nef'schen Arbeit die diesbezüglichen Analysen fehlen, scheint Nef diese wohl aus dem Umstande, dass er berechnete Mengen Brom einwirken liess, unterlassen zu haben. Aber auch bei genau berechneten Mengen habe ich bei Versuchen auf Monobromid immer das Dibromderivat bekommen. Es lassen sich daraus wohl die vergeblichen Versuche Nef's erklären, vom Bromcyanacetamid mittelst Silbernitrit zum Nitrocyanacetamid zu gelangen.

Das Verhalten des Cyanacetamids gegen die Halogene in Bezug auf Ersetzbarkeit der sauren Wasserstoffatome durch dieselben erinnert an ein analoges Verhalten der Malonsäure und ihrer Ester gegen Brom und Chlor.

Conrad und Bischoff[2]) haben gezeigt, dass durch Einwirkung auch von überschüssigem Chlor auf Malonsäureester bei einer Temperatur von 70°—80° hauptsächlich Monochlormalonester entsteht. Bringt man die Temperatur auf 120°, so entsteht der Hauptsache nach Dichlormalonsäureester[3]).

Trägt man aber gepulverte Malonsäure in eine Lösung von Brom in Chloroform ein, so entsteht sofort Dibrommalonsäure[4]).

Lässt man aber auf Malonester im Sonnenlichte Brom einwirken, so entsteht auch ohne äussere Wärmezufuhr mit Leichtigkeit der Dibrommalonsäureester[5]).

Versuche, aus dem Dibromcyanacetamid ein Monobromderivat durch partielle Reduktion mit Zinnchlorür darzustellen, misslangen. Es tritt

---

[1]) Nef, Ann. 280, 334.
[2]) Ann. 209, 220.
[3]) Conrad und Brückner, B. 24, 2993.
[4]) Petriew, ℨK. 10, 65.
[5]) Conrad und Brückner, B. 24, 3001.

wohl eine sehr heftige Reaktion ein, doch entstehen nur undefinierbare Schmieren neben wenig Cyanacetamid.

Auch bei der Einwirkung von Chlor auf Cyanacetamid wurde immer nur Dichlorcyanacetamid erhalten, selbst wenn mit berechneter Menge Permanganat und Salzsäure gearbeitet wurde.

Das Dibromprodukt, sowie das Dichlorprodukt sind durch grosse Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Jod wirkt auf Cyanacetamid nur sehr schwer ein, selbst beim Kochen mit alkoholischen Jodlösungen oder Jodkaliumjodid. Der bei der Reaktion entstehende Jodwasserstoff wirkt offenbar wieder zersetzend ein. Arbeitet man aber mit Quecksilberoxyd, so erhält man mit Leichtigkeit olivenbraune, glänzende Nadeln eines Körpers, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Kocht man das Dibromid mit Alkalien, so wird es zersetzt, und es destilliert ein wasserflüchtiges, farbloses, stechend riechendes Öl, aus dessen Analyse sich die Formel für Tribromacetonitril $C\,CN\,Br_3$ ergibt. Dieser Körper ist von Broche [1]) durch Destillation von Tribromacetamid mit Phosphorpentoxyd erhalten und als rotes Öl beschrieben worden, das bei 170° unzersetzt sieden soll.

Durch Überführung in das polymere Tribromacetonitril habe ich das von mir erhaltene Produkt mit dem von Broche erhaltenen identifiziert. Es ist aber das Tribromacetonitril unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt flüchtig und in reinem Zustande farblos.

Eine ganz ähnliche Zersetzung erleidet das Dichlorcyanacetamid beim Behandeln mit Alkali, es liefert ebenfalls ein stechend riechendes, farbloses Öl, das jedenfalls identisch ist mit dem von Bisschopinck [2]) durch Destillation von Trichloracetamid mit Phosphorpentoxyd erhaltenen Trichloracetonitril.

Im Gegensatz zum Dibromcyanacetamid gibt das Dichlorcyanacetamid nur sehr wenig von diesem Öl, so dass weder ein Siedepunkt bestimmt, noch eine Analyse ausgeführt werden konnte. Doch sprechen folgende Untersuchungen für die Bildung von Trichloracetonitril.

Leitet man bei der Darstellung von Dichlorcyanacetamid längere Zeit Chlor ein, so entweicht Kohlensäure, und es fällt ein farbloses Öl, dessen Eigenschaften und Analyse zeigten, dass es das von Bisschopinck [3]) beschriebene Dichloracetonitril ist. Dieses Dichloracetonitril lässt sich durch

---

[1]) Broche, J. f. prakt. Ch. [2] 47, 304.

[2]) Bisschopinck, B. 6, 732.

[3]) B. 6, 732.

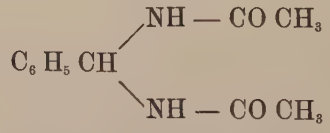
Alkalien in Chloroform überführen, wie im experimentellen Teil näher beschrieben ist. Ebenso wurde das Trichloracetonitril in Chloroform übergeführt. Die Entstehung einerseits von Tribromacetonitril, und die Überführbarkeit von Dichloracetonitril in Chloroform andererseits legte die Vermutung nahe, dass bei der Einwirkung von Alkali auf Dichlor- resp. Dibromcyanacetamid zunächst unterchlorig- resp. unterbromigsaures Natron gebildet wurde. In der That ist es gelungen, dies nachzuweisen. Die Bildung von Trihalogenderivaten aus den Dihalogenprodukten scheint mir damit zur Genüge erklärt zu sein.

Das Einwirkungsprodukt von Jod auf Cyanacetamid gibt beim Kochen mit Soda oder Natronlauge Jodoform, indem offenbar vollständige Zersetzung eintritt, unter Bildung von Trijodacetonitril, das dann durch Alkali in Jodoform übergeführt wird. Letzteres wurde durch Geruch, Schmelzpunkt und Kristallform identifiziert.

Es wurden nun Versuche gemacht, salpetrige Säure auf Dibromcyanacetamid einwirken zu lassen, jedoch ohne Erfolg. Es wurde jedesmal das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Die leichte Ersetzbarkeit der beiden Methylenwasserstoffe im Cyanacetamid durch die Gruppe $= NOH$ und die Halogene liess erwarten, dass auch grössere Radikale wie z. B. $(C_6 H_5 CH) =$ sich einführen liessen. In der That lassen sich denn auch durch einfaches Erhitzen von Benzaldehyd oder substituierten Benzaldehyden durch Austritt von Wasser die entsprechenden Verbindungen, die Amide der Cyanzimmtsäuren, erhalten.

Im allgemeinen verbinden sich die Benzaldehyde mit Säureamiden unter Austritt von Amidwasserstoff, doch so, dass nicht der ganze Amidwasserstoff ersetzt wird, sondern zwei Moleküle des Säureamides gebunden werden. So hat z. B. Roth [1]) durch Erhitzen von Acetamid mit Benzaldehyd Benzylendiacetimid erhalten:

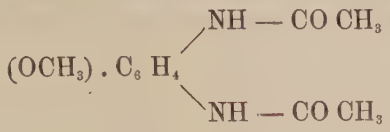


das durch Aufspalten mit Salzsäure Bittermandelöl und Acetamid, resp. Chlorammonium lieferte.

---

[1]) Roth, Ann. 154, 72.

Ebenso hat Schuster [1]) aus Anisaldehyd und Acetamid den Körper

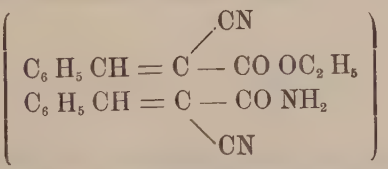


erhalten.

Anders verläuft hingegen die Reaktion, wenn die Säureamide stark negative Radikale, wie z. B. Cyan, enthalten. Durch Einwirkung von Cyanacetamid auf verschiedene Aldehyde hat Heuck [2]) die entsprechenden Amide vom Schema

erhalten, welche Reaktion ganz natürlich erscheint, wenn man bedenkt, dass die Methylenwasserstoffe im Cyanacetamid, gerade wie im Malonester und Cyanessigester, sehr beweglich sind, während die Amidogruppe des Cyanacetamides sehr träge geworden ist, wie ihr Verhalten gegen salpetrige Säure gezeigt hat.

Durch Erhitzen von Cyanessigsäure mit Benzaldehyd auf 180° hat Fiquet [3]) die α. Cyanzimmtsäure erhalten. Durch Esterifizierung erhielt er den Äthylester dieser Säure, und bei der Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester erhielt er einen weissen Körper [4]) vom Sp. 187°. Die Analyse sprach aber nicht für das normale Amid der α. Cyanzimmtsäure, was auch durch die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wurde. Ebenso sprach die Thatsache dagegen, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methyl- und Äthylester verschiedene Produkte erhalten wurden. Fiquet weist für den von ihm erhaltenen Körper nach, dass er sich aus einem Molekül Ester und einem Molekül Amid konstituiert; also:



Weitere Einwirkung von Ammoniak ergab unkristallisierbare und zersetzliche Produkte. Carrick [5]) hat durch Kondensation von Benzaldehyd mit Cyanessigester bei Gegenwart geringer Mengen Natriumäthylat in

---

[1]) Schuster, Ann. 154, 80.
[2]) B. 28, 2251.
[3]) Fiquet, Ann. de Chimie 1893, 29, 442.
[4]) loc. cit. pag. 453.
[5]) J. f. pr. Ch. 1892, **45**, 500.

alkoholischer Lösung den α. Cyanzimmtsäureester erhalten, und daraus durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak eine Verbindung vom Sp. 168°, die er als „Cyanzimmtaminester [1])“ bezeichnet und der er ebenfalls die Konstitution

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5CH = C(CN) - COOC_2H_5 \\ C_6H_5CH = C(CN) - CONH_2 \end{array}\right.$$

zuschreibt. Es scheint mithin ein Isomeres der von Fiquet dargestellten Verbindung zu sein. Carrick's Versuche, das normale Amid der α. Cyanzimmtsäure zu erhalten, sind also ebenfalls erfolglos geblieben. Bei 24-stündigem Stehenlassen des Cyanzimmtsäureesters mit wässerigem Ammoniak erhielt Carrik [2]) ferner noch eine bei 194° schmelzende Verbindung, deren Konstitution er jedoch nicht festgestellt hat.

Heuck [3]) hat gefunden, dass man beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Cyanacetamid glatt das normale Amid der α. Cyanzimmtsäure erhält.

Um nachzuweisen, dass das Cyanacetamid mit den Methylenwasserstoffen und nicht etwa mit den Amidwasserstoffen reagiert hat, wurde das Amid mit verdünnter Salzsäure verseift und in der That leicht die α. Cyanzimmtsäure erhalten, welche durch Analyse, wie durch ihre Eigenschaften mit der von Fiquet [4]) aufgefundenen Säure identifiziert wurde.

Bemerkenswert ist bei dieser Verseifung die grosse Beständigkeit der Cyangruppe gegen Salzsäure, was schon Fiquet [5]) bei der Cyanzimmtsäure betont. Ebenso merkwürdig ist die Beständigkeit der Cyangruppe sowohl, wie der Amidogruppe gegen Alkalien. Während die Cyanzimmtsäure nach Fiquet [6]) beim Kochen mit Soda von 36° Bé. in Malonsäure und Benzoësäure sich spaltet, werden aus dem Amid auch bei längerem Kochen mit Natronlauge nur Spuren Benzaldehyd und Ammoniak gebildet.

Es lag nun nahe, zu versuchen, ob auch substituierte Benzaldehyde sich der gleichen Kondensation mit Cyanacetamid unterwerfen liessen. Die Versuche erstreckten sich mit Erfolg auf die drei nitrierten Benzaldehyde. Erhitzt man dieselben mit einem Molekül Cyanacetamid im Ölbade auf 150°—180°, so erhält man fast quantitativ die Amide der entsprechenden Nitrocyanzimmtsäuren.

---

[1]) loc. cit. 511.
[2]) loc. cit. 513.
[3]) B. 28, 2251.
[4]) Fiquet, Ann. de Chimie [6] 29, 442.
[5]) loc. cit. 448.
[6]) loc. cit. 444.

p. Nitrobenzaldehyd reagiert am leichtesten, schwerer der m. Nitrobenzaldehyd und relativ am schwersten der o. Nitrobenzaldehyd. Die Verbindung aus letzterem ist weiss, die beiden anderen wurden als gelbliche Körper erhalten.

Um ihre Konstitution nachzuweisen, wurden die drei Amide mit Salzsäure behandelt, und es wurden so vom Ortho- und Paraprodukt die entsprechenden Nitrocyanzimmtsäuren erhalten, welche durch Analyse, Schmelzpunkt und Eigenschaften mit den von Fiquet [1]) beschriebenen Nitrocyanzimmtsäuren identifiziert wurden.

Die Aufspaltung des m. Nitrobenzylidencyanacetamides zu der entsprechenden Säure ist mir nicht gelungen. Selbst bei mehrstündigem Kochen mit conc. Salzsäure gehen nachher beim Übersättigen mit Soda nur ganz geringe Mengen in Lösung; es hinterbleibt ein Produkt vom Sp. 238°, dessen Aufklärung mir nicht gelungen ist.

Die drei isomeren Amide geben mit Ammoniak oder mit Natronlauge charakteristische Farbenreaktionen. Die p. Verbindung löst sich beim Erwärmen mit Ammoniak oder Natronlauge mit intensiv roter Farbe, die m. Verbindung gibt, mit Natronlauge übergossen, namentlich beim Stehen oder gelinden Erwärmen, einen tiefblaugrünen Niederschlag, die o. Verbindung endlich löst sich in Ammoniak mit olivengrüner Farbe; beim Verdünnen zeigt die Lösung eine intensive, prachtvolle, an Fluorescëin erinnernde Fluorescenz. Im durchfallenden Lichte ist die Lösung hellgelb.

Auch mit Salicylaldehyd reagiert Cyanacetamid mit grösster Leichtigkeit. Es bildet sich ein orangegelbes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, dessen Reinigung mir nicht gelang.

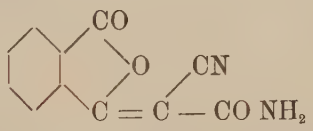
Auch die ungesättigten Aldehyde scheinen sich leicht mit Cyanacetamid kondensieren zu lassen. Als Repräsentant derselben wurde der Zimmtaldehyd mit Cyanacetamid kondensiert. Es entsteht mit Leichtigkeit das sehr schön kristallisierende, gelbgefärbte Amid der α. Cyancinnamenylacrylsäure.

Von der Annahme ausgehend, dass man obige Kondensationsreaktion auch auf Phtalsäureanhydrid ausdehnen könnte, das ja in manchen Beziehungen ähnlich reagiert wie Aldehyde, wurde versucht, Cyanacetamid mit Phtalsäureanhydrid zu kondensieren. Man erhält denn auch mit Leichtigkeit ein Produkt, dessen Konstitutionsbeweis mir jedoch noch nicht gelungen ist.

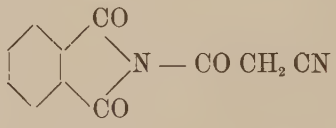
---

[1]) Fiquet, Ann. de Chimie 1893, 2 , 488 und 490.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass man einen Körper erhalten würde von der Konstitution:



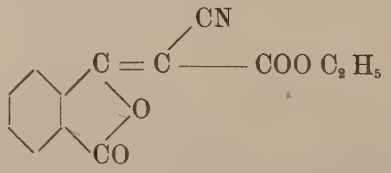
mithin das Amid der in freiem Zustande unbekannten Phtalylcyanessigsäure. Die Analysen ergaben aber, dass der Körper ganz anders konstituiert sein muss. Der Körper gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalimid, was folgender Konstitution entsprochen hätte:



Ein solcher Körper müsste sich aber in Alkalien lösen, was nicht der Fall ist.

Das entstandene Produkt reagiert leicht mit Brom. Es ist ausserordentlich beständig gegen Säuren und Alkalien. Die Analysen führten zu der Formel: $C_{12} H_{10} N_2 O_2$. Eine irgendwie wahrscheinliche Reaktionsgleichung aufzustellen, ist mir nicht gelungen, ebenso scheiterten die Versuche zu einer Molekulargewichtsbestimmung an der Unlöslichkeit oder Zersetzlichkeit des Körpers. Die Versuche, die angestellt wurden, um diesen Körper aufzuspalten und dadurch aufzuklären, sind im experimentellen Teile näher beschrieben.

Am einfachsten schien die Ermittlung der Konstitution zu gelingen, indem man, vom Cyanessigester ausgehend, dessen Einwirkung auf Phtalsäureanhydrid mit darauffolgender Einwirkung von Ammoniak studierte. Nun hat Müller[1]) in seiner Arbeit über Derivate der Cyanessigaether die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumcyanessigester untersucht. Er erhielt zwei isomere Phtalylcyanessigester:

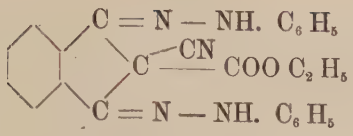


vom Sp. 190°—191° bezw. 140°—141°. Beide Isomere geben das nämliche Dihydrazon[2]):

---

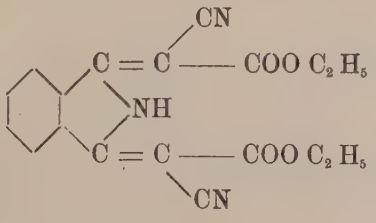
[1]) Müller, Ann. de Chimie 1894, I. 463 ff.

[2]) loc. cit. 483.



Die Annahme von asymmetrischen und symmetrischen Produkten ist also ausgeschlossen; Müller nimmt daher an, dass zwei Stereoisomere vorliegen. Auf diese Körper hat nun Müller Ammoniak einwirken lassen und dabei nicht das erwartete Amid der Phtalylcyanessigsäure, sondern Phtalamid und Cyanessigester erhalten[1]).

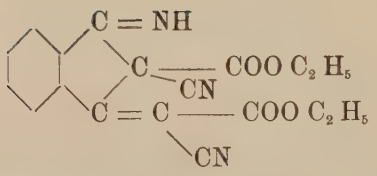
Zwischen dem aus Cyanacetamid und Phtalsäureanhydrid erhaltenen Produkte und dem Phtalylcyanessigester kann also keine direkte Beziehung bestehen. Da das Produkt aber der Analyse nach mehr Kohlenstoff aufweist, als nach einer einfachen Reaktion zwischen 1 Molekül Cyanacetamid und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid möglich ist, können also auch zwei Moleküle Cyanacetamid auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid eingewirkt haben, oder umgekehrt, um so mehr, als der nämliche Körper auch entsteht, wenn man zwei Moleküle Cyanacetamid reagieren lässt. Um eine Beziehung zu finden, muss man also von einem Phtalyldicyanessigester ausgehen und auf diesen Ammoniak einwirken lassen. Ein solcher Phtalyldicyanessigester ist bereits von Müller[2]) beschrieben worden. Da aber die Ausbeuten sehr gering sind, habe ich versucht, auf einfacherem Wege zu den Phtalylcyanessigestern Müller's zu gelangen. Es ist mir dies in Bezug auf den Monophtalylcyanessigester auch gelungen durch eine Methode nach Analogie der Perkins'schen Synthese. Daneben habe ich aber einen Phtalyldicyanessigester gefunden, der ganz anders konstituiert ist als der von Müller beschriebene Ester. Durch Einwirkung von Ammoniak auf den neuen Phtalyldicyanessigester habe ich einen schön kristallisierten Körper erhalten, dem nach weiter unten erörterten Gründen entweder die Konstitution:



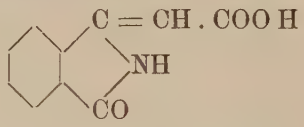
[1]) loc. cit. 486.

[2]) Müller, Ann. de Chimie 1894, I. 499.

oder:



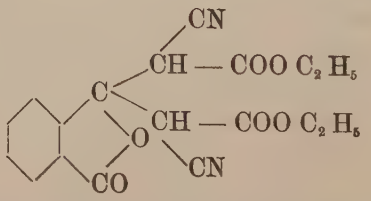
zukommt. Dieser Körper steht ebenfalls in keiner Beziehung zu dem aus Phtalsäureanhydrid und Cyanacetamid erhaltenen Produkte. Seine Bildung hat ihre Analogie mit der von Gabriel und Michael[1]) durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Phtalylessigsäure mit Salzsäure erhaltenen Phtalimidylessigsäure:



Der von mir erhaltene Körper wäre demnach als Phtalimidyldicyanessigester aufzufassen.

Die Aufklärung der Konstitution des Produktes aus Phtalsäureanhydrid und Cyanacetamid ist mir vorläufig und auf diesem Wege nicht gelungen. Ich habe in der Folge die Aufspaltung des neuen Phtalyldicyanessigesters weiter studiert, in der leider fehlgeschlagenen Hoffnung, zu einem o. Diacetylbenzol zu gelangen.

Müller[2]) hat durch Einwirkung von einem Molekül Phtalylchlorid auf vier Moleküle Natriumcyanessigester neben den beiden isomeren Phtalylmonocyanessigestern einen Phtalyldicyanessigester erhalten von folgender Konstitution:



Dieser Körper besitzt saure Eigenschaften, er bildet z. B. ein Dinatriumsalz. In Benzol und Chloroform ist er wenig löslich. Sp. 158°—160° Ausbeute ca. 2 gr. aus 20 gr. Natriumcyanessigester. Die unsymmetrische Struktur dieses Esters leitet Müller ab nach Analogie der von Wislicenus[3])

---

[1]) Ber. 10, 1556.

[2]) Ann. de Chimie 1894, I. 499.

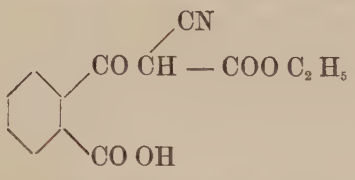
[3]) Ann. 242, 29 ff.

erhaltenen Phtalylmalonester und Phtalyldimalonester, für welche dieser Autor die unsymmetrische Struktur bewiesen hat.

Die Methode nun, nach welcher ich den Phtalylmonocyanessigester (Sp. 190°) und den neuen Phtalyldicyanessigester erhalten habe, ist folgende:

Man erwärmt ein Molekül Phtalsäureanhydrid mit einem Molekül Cyanessigester unter Zusatz von überschüssigem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Es tritt alsbald die Reaktion ein, und aus dem Reaktionsgemisch lässt sich mit guter Ausbeute der von Müller beschriebene Phtalylmonocyanessigester vom Sp. 190° isolieren.

Das Isomere vom Sp. 140°—141° zu erhalten, ist mir nie gelungen. Die Identität mit dem Produkte Müller's wurde durch Analyse, Schmelzpunkt, Dihydrazon und Ueberführung in Phtalamid resp. Phtalimid zur Genüge bewiesen. Ueberdies wurde durch Verseifen mit methylalkoholischem Kali mit Leichtigkeit die Benzoylcyanessigesterorthocarbonsäure:



erhalten, welche sich als identisch erwies mit der von Müller[1]) durch mehrwöchentliches Stehenlassen von Phtalylmonocyanessigester mit Soda erhaltenen Säure.

Es ist bemerkenswert, dass durch die Verseifung mit methylalkoholischem Kali bei kurzem und gelindem Erwärmen eine Verseifung des Esterrestes nicht eintritt. Eine längere Einwirkung wurde nicht versucht, da Müller[2]) nachgewiesen hat, dass sowohl der Phtalylmonocyanessigester als auch die Benzoylcyanessigesterorthocarbonsäure bei längerem Kochen mit Wasser in Phtalsäure und Cyanessigester zerfällt, welche Spaltung wohl auch hier bei längerer Dauer der Operation zu erwarten ist.

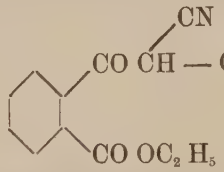
Bei der Bildung von Phtalylmonocyanessigester, ebenso wie später bei der Bildung von Phtalyldicyanessigester aus Phtalsäureanhydrid und Cyanessigester scheint das Natriumacetat blos wasserentziehend zu wirken, im übrigen aber nicht mitzureagieren. Wohl aber entsteht als Nebenprodukt in ziemlicher Menge eine Säure, die ihre Entstehung wohl der Beteiligung von Natriumacetat verdankt. Sie ist am Schlusse dieser Abhandlung näher besprochen worden.

---

[1]) Ann. de Chimie 1894, I. 488.

[2]) loc. cit. 490.

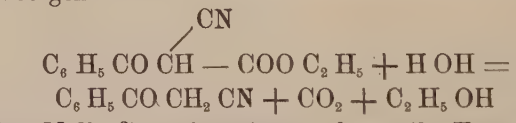
Der Phtalylmonocyanessigester ist in Alkohol sehr schwer löslich, kocht man ihn aber damit längere Zeit, so erhält man eine gelbliche Lösung, welche beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausscheidet. Das nach dem Abdampfen des Alkohols zurückbleibende Oel erstarrt langsam zu grossen Kristallen, welche als Aethylester der Benzoylcyanessigesterorthocarbonsäure erkannt wurden:



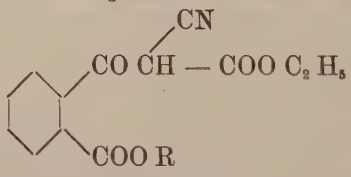
Müller[1]) hat durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Phtalylcyanessigester ein unkristallisierbares Natriumsalz bekommen und daraus durch verdünnte Säure einen unkristallisierbaren Körper erhalten, der offenbar identisch ist mit dem soeben erwähnten Aethylester der Benzoylcyanessigesterorthocarbonsäure.

Aus diesem Körper kann durch gelindes Verseifen mit methylalkoholischem Kali ebenfalls die Benzoylcyanessigesterorthocarbonsäure erhalten werden. Auch hier wird der eine Esterrest nicht angegriffen.

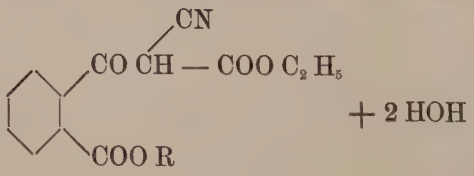
Nun hat Haller[2]) gezeigt, dass der Benzoylcyanessigester nach 12stündigem Kochen mit viel Wasser Kohlensäure abgibt und in Cyanacetophenon übergeht:



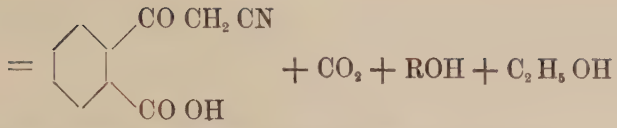
Ferner hat Müller[3]) nachgewiesen, dass alle Körper vom Schema:



also nur die Ester, sich beim Kochen mit viel Wasser spalten:



[1]) Ann. de Chimie 1894, I. 494.
[2]) Compt. rend. 101, 1271,
[3]) Ann. de Chimie 1894, I. 498.

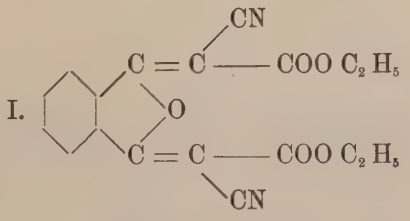


Aus allen diesen Reaktionen erhellt, dass die Gruppe

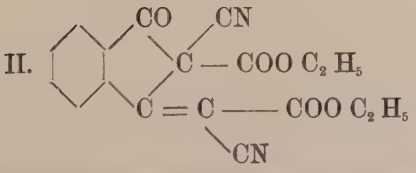
bei gelinder Temperatur auch gegen starke Verseifungsmittel einigermassen beständig ist, dass sie aber bei höherer Temperatur leicht Kohlensäure und Alkohol abspaltet, Reaktionen, die bei den Aufspaltungsprodukten des Phtalyldicyanessigester zum Verständnis ihrer Konstitution von ausserordentlicher Wichtigkeit sind.

Nachdem die Darstellung von Phtalylmonocyanssigester so glatt vor sich gegangen war, durfte man nun erwarten, dass durch Einwirkung von zwei Molekülen Cyanessigester auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid ebenfalls der von Müller erhaltene Phtalyldicyanessigester zu erhalten wäre. Es ist mir nun nicht gelungen, nach der oben angegebenen Methode diesen Körper zu erhalten, dagegen wurde ein Phtalyldicyanessigester isoliert, dessen Analyse, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse zeigten, dass weder der von Müller beschriebene Ester vorliegen konnte, noch ein Isomeres desselben. Der Körper schmilzt bei 114° — 115°, löst sich leicht in Benzol und ist nicht mehr sodalöslich. Als Nebenprodukt entstehen erhebliche Mengen Phtalylmonocyanessigester.

Für den neuen Ester lassen sich nun zwei Konstitutionsformeln aufstellen:



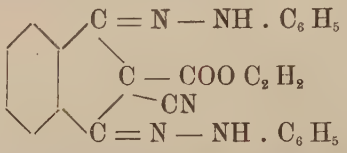
und



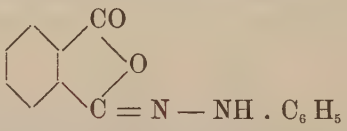
Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergab, dass der Körper monomolekular war. Es handelte sich nun darum, den Nachweis für dessen Konstitution zu erbringen.

Es wurde zunächst versucht, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phtalyldicyanessigester etwa vorhandene Ketongruppen zu charakterisieren.

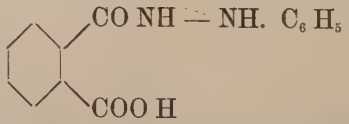
Müller[1]) hat durch Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin auf die zwei isomeren Phtalylmonocyanessigester ein Dihydrazon erhalten, dem er folgende Konstitution zuschreibt:



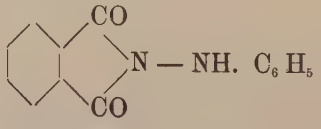
Ich habe nun gefunden, dass bei der Einwirkung von einem Molekül Phenylhydrazin auf den Phtalylmonocyanessigester glatt unter Abspaltung des Cyanessigesterrestes ein Phtalylphenylhydrazon entsteht:



Dieses Phtalylphenylhydrazon ist identisch mit dem von Pickel[2]) durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf überschüssiges Phenylhydrazin erhaltenen Produkte. Derselbe Körper ist von Hötte[3]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid erhalten worden. Indem Hötte[4]) das bei dieser Reaktion entstehende Zwischenprodukt, die Anilidophtalaminsäure:



isolierte und nachwies, dass diese Säure beim Erhitzen Wasser verliert unter Bildung von Phtalylphenylhydrazin, hat er für den letzteren Körper folgende Konstitution festgestellt:

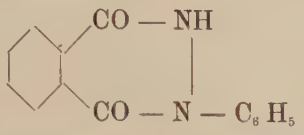


so dass er also als Anilidophtalimid aufgefasst werden kann.

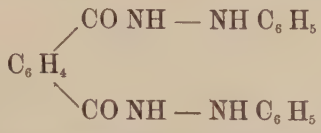
---

[1]) Müller, Ann. de Chimie 1894, I. 483.
[2]) Pickel, Ann. 232, 232.
[3]) Hötte, J. f. pr. Ch. 1887, 35, 269.
[4]) „ loc. cit. 267.

Der nämliche Autor[1]) hat auch die Existenz eines zweiten Phtalylhydrazins von der Konstitution:



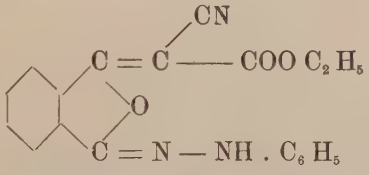
nachgewiesen, das beim Erhitzen von Dianilidophtalyldiamid



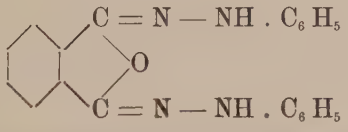
für sich auf 160° — 170° entsteht Der Körper ist farblos und schmilzt bei 210°.

Die von Pickel und Hötte aufgestellten, verschiedenen Konstitutionsformeln des Phtalylphenylhydrazons sind wohl beide berechtigt, wenn man die Konstitution des Phtalsäureanhydrids resp. Phtalylchlorids im Sinne tautomerer Reaktionsfähigkeit auffasst.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phtalyldicyanessigester entspricht nun vollkommen der Einwirkung auf den Phtalylmonocyanessigester. Bei der Einwirkung von einem Molekül Phenylhydrazin wird ein Cyanessigesterrest abgespalten, unter Bildung des Monophenylhydrazons des Phtalylmonocyanessigesters:



Lässt man aber zwei Meloküle Phenylhydrazin einwirken, so werden beide Cyanessigesterreste abgespalten, und man erhält einen orangegelb gefärbten Körper, dessen Zusammensetzung diesem Phtalyldiphenylhydrazon entspricht:

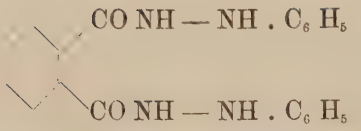


Hötte[2]) hat durch Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid das Phtalyldihydrazid erhalten:

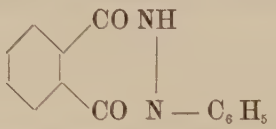
---

[1]) Hötte, J. f. pr. Ch., 1887, 284.

[2]) J. f. pr. Ch. 35, 282.

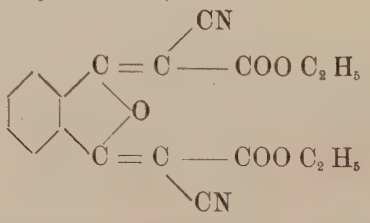


das beim Erhitzen in das β. Phtalylphenylhydrazin:

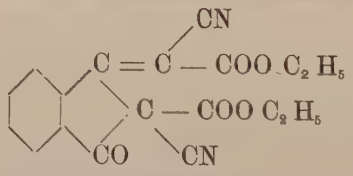


übergeht. Jch habe versucht, mein Phtalyldiphenylhydrazon in das Hydrazid Höttes überzuführen. Vorläufig unternommene Versuche ergaben ein negatives Resultat, doch werde ich nicht verfehlen, den Körper in dieser Hinsicht ebenfalls näher zu untersuchen.

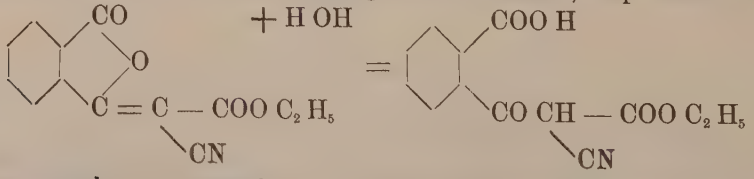
Wenn nun auch durch die verschiedenen Hydrazone die Frage nicht gelöst ist, welche Sauerstoffatome des Phtalsäurerestes an der jeweiligen Reaktion sich beteiligen, so scheint mir doch die Bildung eines Monohydrazons und eines Dihydrazons durch Abspaltung von einem, resp. zwei Cyanessigesterresten mit ziemlicher Sicherheit darauf hinzuweisen, dass der Phtalyldicyanessigester symmetrisch,



jedenfalls aber nicht nach der Indenformel konstituiert ist:

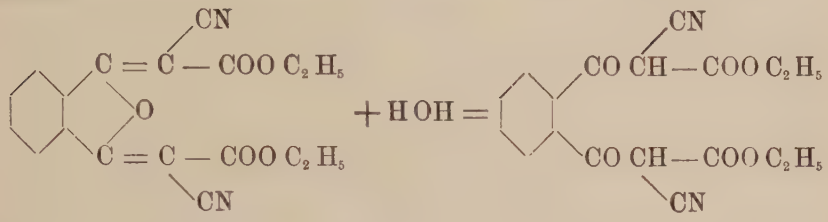


Sowie nun der Phtalylmonocyanessigester durch Wasser oder Alkohol aufgespalten wird in Benzoylcyanessigorthocarbonsäure, resp. dessen Ester:

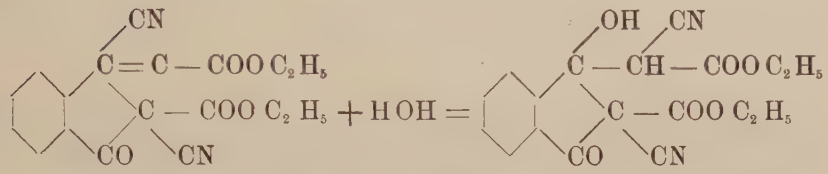


so lag es nahe, zu versuchen, ob auch der Phtalyldicyanessigester eine entsprechende Aufspaltung erleidet. Je nachdem er nach der Phtalyl-

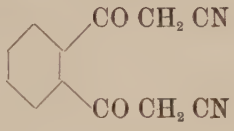
formel oder nach der Indenformel konstituiert ist, wird er sich spalten, entweder:

I. 

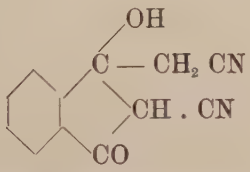
oder:

II. 

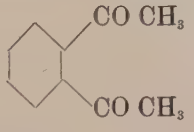
Derartig konstituierte Körper müssten aber, nach Analogie von Hallers [1]) Benzoylcyanessigester, der beim Kochen mit Wasser Cyanacetophenon liefert, übergehen in



resp. nach II.:

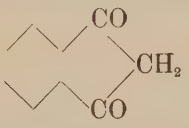


Ein Körper von dieser Zusammensetzung wird denn auch weiter unten beschrieben. Er entsteht leicht durch Abspaltung von Kohlensäure aus den Aufspaltungssäuren des Phtalyldicyanessigestes. Er zeigt aber im Vergleich zu Haller's Cyanacetophenon ein durchaus abweichendes Verhalten. Während sich das Cyanacetophenon z. B. durch conc. Kalilauge spalten lässt in Ammoniak, Essigsäure und Benzoësäure, ist das von mir erhaltene Produkt gegen Alkalien beständig. Durch weiteren Abbau dieses Körpers hoffte ich nun entweder zu einem o. Diacetylbenzol:



[1]) Haller, Bl. 45, 271; 48, 23.

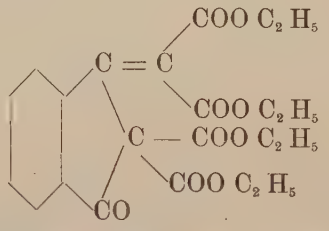
oder dann zu einem Diketohydrinden oder Indenderivat



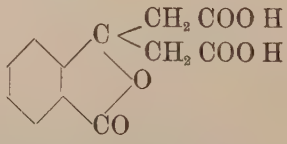
zu gelangen, wodurch die Konstitution des Phtalyldicyanessigesters wohl sicher festgestellt worden wäre.

Eine Aufspaltung bis zu einem von diesen beiden Körpern ist mir nun bisher noch nicht gelungen; der Abbau des Phtalyldicyanessigesters verläuft durchaus nicht glatt, doch scheinen mir die erhaltenen Produkte eher für die symmetrische Struktur des Phtalyldicyanessigesters zu sprechen, als für die Indenformel.

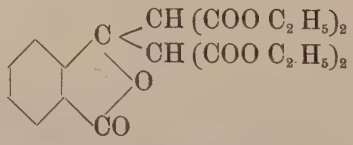
Eine Analogie zum Phtalyldicyanessigester bildet der von Wislicenus[1]) beschriebene Phtaloxydimalonsäureester, für den er als wahrscheinliche Konstitution folgende annimmt:



ferner der Phtalyldimalonester, dem er wegen seiner Überführbarkeit in Phtalyldiessigsäure:



die unsymmetrische Struktur zuschreibt[2])



Wislicenus[3]) hat auch durch Einwirkung von Phtalylmalonsäureester auf einen ätherischen Brei von Natriummalonester eine gelbe Natriumverbindung erhalten, die nach seinen Untersuchungen aus zwei isomeren

[1]) Wislicenus, Ann. 242, 79.
[2]) Wislicenus, loc. cit. 82.
[3]) Wislicenus, loc. cit. 62.

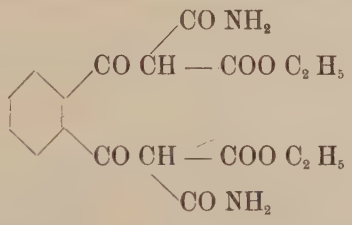
Körpern bestehen muss, den Salzen des symmetrischen, wie des asymmetrischen Phtalyldimalonsäureesters.

Den freien, symmetrischen Phtalyldimalonsäureester hält Wislicenus für unbeständig, er zerfällt gerade auf in Phtalylmalonester und Malonester.

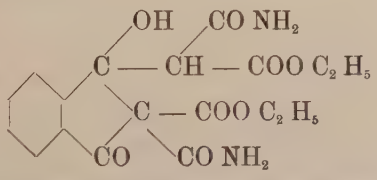
Die von Wislicenus erhaltenen Verbindungen verhalten sich gegen Wasser und Alkalien ausnahmslos so, dass sie bei der Verseifung zugleich auch eine Spaltung erleiden.

Bei der Untersuchung des Phtalyldicyanessigesters zeigte sich nun, dass, offenbar durch den Einfluss der negativen Cyangruppen, bei der Verseifung keine gänzliche Spaltung in die Komponenten, sondern stets unter Wasseraufnahme nur Kohlensäure, oder Alkohol, oder Ammoniakabspaltung stattfand.

Es wurde zunächst das Verhalten des Phtalyldicyanessigesters gegen Wasser untersucht. Der Ester wurde mit viel Wasser bis zur Lösung gekocht. Beim Eindampfen erhielt ich einen sauren Körper von der Formel $C_{18}H_{20}N_2O_8$. Er ist also aus dem Ester durch Aufnahme von drei Molekülen Wasser entstanden. Nach der symmetrischen Formel liesse sich für den Körper folgende Strukturformel aufstellen:



nach der Indenformel aber:

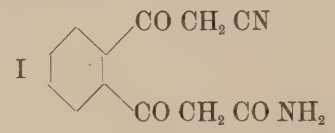


welch letztere Formel aber doch äusserst unwahrscheinlich ist.

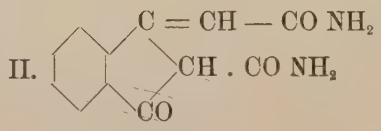
Dieser Körper löst sich in Alkalien und Säuren und wird merkwürdigerweise von beiden auch bei viertelstündigem Kochen nicht angegriffen. Die schwierige Angreifbarkeit der Cyan-, resp. Amidgruppen findet eine Erklärung, wenn man das Verhalten der Amide der Cyanzimmtsäuren gegen Säuren und Alkalien vergleicht. Das normale Amid der α. Cyanzimmtsäure z. B. wird auch bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge nicht aufgespalten, ebensowenig wird die Cyangruppe von Salzsäure angegriffen wird.

Versuche, den obigen Körper mit salpetriger Säure oder durch Oxydation mit Permanganat aufzuspalten, gaben schmierige, nicht rein zu erhaltende Oele.

Da beim Kochen mit Wasser aus dem Phtalyldicyanessigester kein Abbauprodukt, sondern ein Anlagerungsprodukt erhalten wurde, behandelte ich den Ester mit wässerigem Kali. Es wurde ein Körper erhalten von der Formel $C_{12} H_{10} N_2 O_3$. Dieser ist also durch Aufnahme von 4 Molekülen Wasser unter Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure und Alkohol entstanden, nach Formel I:

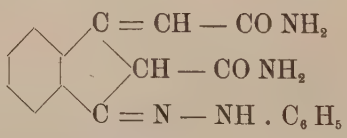


nach der Indenformel:

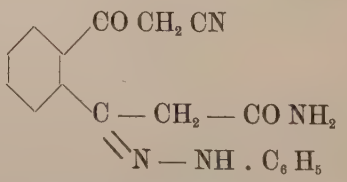


Der neue Körper bildet merkwürdiger Weise mit einem Molekül Säure wohl charakterisierte Salze, von denen das Chlorhydrat, das Sulfat, das Nitrat dargestellt und analysiert wurden.

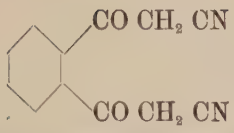
Er ist ausserordentlich beständig gegen Alkalien, mit denen er ebenfalls Salze bildet. Mit Phenylhydrazin bildet er ein Monophenylhydrazon. Formel II erklärt dies sehr leicht:



Nach Formel I wäre das Hydrazon so konstituiert:

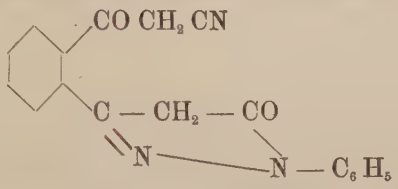


Es erscheint mir nicht unwahrscheinlich, dass in diesem Falle das Phenylhydrazin mit der angedeuteten Ketongruppe reagiert hat. Später wurde nämlich ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12} H_8 N_2 O_2$ erhalten, der seiner Bildungsweise nach das Diketon:



sein müsste. Allerdings sind dessen Reaktionen nicht alle mit dieser Formel in Einklang zu bringen. Jedenfalls aber reagiert er nicht mit Phenylhydrazin.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Körper $C_{12} H_{10} N_2 O_3$ sollte man die Bildung eines Pyrazolons erwarten:



doch widersprechen die Analysenzahlen einer solchen Formel.

Es wäre interessant gewesen, die Einwirkung von Phenylhydrazin auf analoge Körper, z. B. Acetessigesteramid, zum Vergleiche heranzuziehen.

Duisberg [1]) hat durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester einen Körper $C_4 H_9 NO_2$ erhalten, der wahrscheinlich Acetessigesteramid ist, er hat aber weder dessen Konstitution aufgeklärt, noch ein Phenylhydrazon dargestellt.

Ebensowenig konnte ich in der Literatur Angaben finden über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das von Knorr [2]) dargestellte Acetessiganilid.

Da wässeriges Alkali nicht zu einem befriedigenden Abbauprodukte führte, wurde versucht, den Ester mit methylalkoholischem Kali aufzuspalten. Man erhält unter geeigneten Bedingungen, die im experimentellen Teil ausführlich beschrieben sind, eine Säure, deren Bruttoformel $C_{14} H_{10} N_2 O_4$ ist. Der Körper ist mithin aus dem Phtalyldicyanessigester durch Aufnahme von 2 Molekülen Wasser und einem Methylalkohol entstanden, nach der Gleichung:

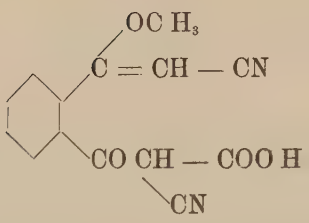
$$C_{18} H_{14} N_2 O_5 + CH_3OH + 2 H_2O = C_{14} H_{10} N_2 O_4 + 2 C_2 H_6O + CO_2$$

Nach Formel I würde sich folgende Strukturformel ergeben:

---

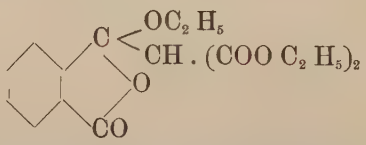
[1]) Duisberg, Ann. 213, 173.

[2]) Knorr, Ann. 236, 75.



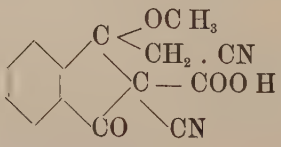
Die Carboxylgruppe ist hier sehr schwach gebunden; beim Kochen mit verdünnten Säuren, oder beim Erhitzen für sich spaltet die Säure leicht Kohlensäure ab. Dass bei der Reaktion eine Oxymethylgruppe eingetreten ist, erinnert an ein analoges Verhalten des Phtalylmalonesters gegen Natriumaethylat.

Wislicenus[1]) hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Natriumaethylat auf Phtalylmalonester und Behandeln des entstandenen Natriumsalzes mit Säure eine nicht saure Verbindung von folgender Konstitution entsteht:



Die „Methylsäure“ $C_{14}H_{10}N_2O_4$ ist gemäss ihrer Konstitution stark sauer, bei der Titration erwies sie sich als zweibasisch. Ein Versuch, durch Titration mit Congo als Indikator einen Unterschied zwischen sauren Wasserstoffatomen festzustellen, ergab, dass dieselben gleichmässig sauer sind.

Nach der Indenformel würde sich die Säure folgendermassen konstituieren:

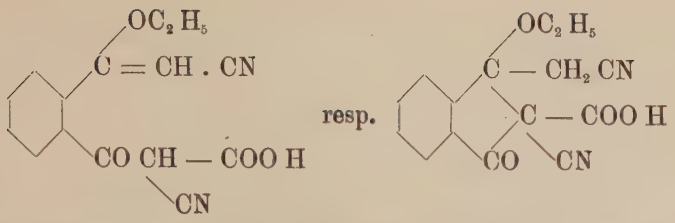


Der Umstand, dass bei der Bildung der „Methylsäure“ der Methylalkohol mit in Reaktion getreten war, veranlasste mich, die nämliche Reaktion mit aethylalkoholischem Kali zu untersuchen.

In der That ergab die Analyse Werte, die für Aufnahme einer Oxyaethylgruppe sprachen:

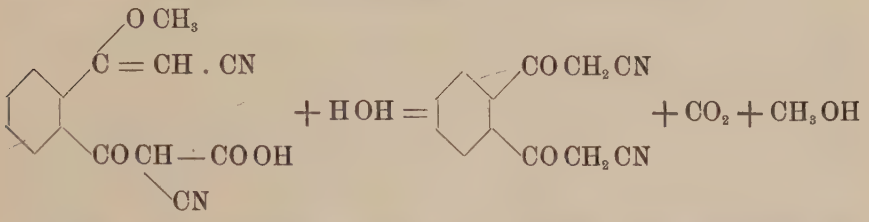
---

[1]) Wislicenus, Ann. 242, 51.

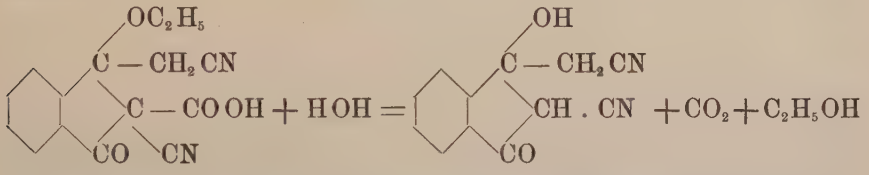


Ihrer Konstitution nach schienen die beiden obigen Körper $C_{14}H_{10}N_2O_4$ und $C_{15}H_{12}N_2O_4$ geeignet zu Versuchen, durch Einwirkenlassen von Salzsäure zu einem stickstofffreien Körper, eventuell zu dem o. Diacetylbenzol selbst zu gelangen.

Kocht man die „Methylsäure“ längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, so entweicht Kohlensäure, und man kann einen Körper isolieren von der Formel $C_{12}H_8N_2O_2$. Es ist demnach aus der „Methylsäure“ der Alkoholrest wieder abgespalten worden, zugleich mit Kohlensäure:

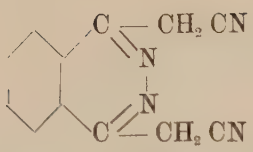


Nach der Indenformel müsste die Reaktion folgendermassen verlaufen:



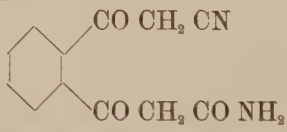
Gerade diese Formel aber scheint beweisend gegen die Indenformel I zu sein. Ein solcher Körper müsste sofort Wasser abspalten, da in β. Stellung an Stelle der Ketongruppe sich Hydroxyl befindet, zumal bei einer Anhäufung von benachbarten Cyangruppen.

Das „Cyanketon“ ist unlöslich in kalter Soda und Ammoniak, löslich in Natronlauge mit gelblicher Farbe. Das nämliche Produkt entsteht auch aus der „Aethylsäure“ beim Behandeln mit Salzsäure. Es ist von ausserordentlicher Beständigkeit. Es ist mir nicht gelungen, ein Phenylhydrazon herzustellen, ebensowenig gelang ein Versuch, ein Semicarbazon zu erhalten. Auch ein Versuch, aus dem „Cyanketon“ mit Hydrazinsulfat den Ring



zu erhalten, gelang nicht. Wohl aber gibt der Körper, in Natronlauge gelöst und mit Diazobenzolsulfosäure gekuppelt, eine intensive Rotfärbung, eine Reaktion, die die Anwesenheit von Acetessigesterresten zum mindesten sehr wahrscheinlich macht.

Das Misslingen der Bildung von einem Phenylhydrazon scheint auf den ersten Blick verursacht zu sein durch den Einfluss der Cyangruppen, wie denn auch der Körper:



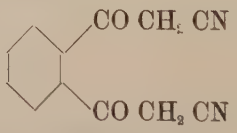
nur ein Monophenylhydrazon gibt. Doch fehlen in der Literatur irgendwelche Analogien zu einem solchen Verhalten.

Holtzwardt [1]) hat aus Cyanaceton das Phenylhydrazon erhalten.

Obrégia [2]) hat das Cyanacetophenonphenylhydrazon dargestellt.

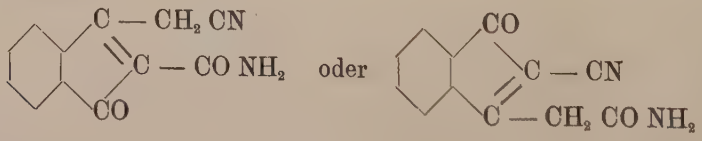
Diese Angaben widersprechen der Auffassung meines Körpers als Cyanketon, doch ist es mir vorläufig unmöglich, eine sichere Konstitution für denselben aufzustellen.

Die symmetrische Formel:



wird übrigens auch deshalb hinfällig, weil der Körper sich gegen Brom sehr indifferent erweist. Auch bei gelindem Kochen mit einer Lösung von Brom in Eisessig wird er nicht angegriffen, beim Erkalten erhält man ihn unverändert zurück.

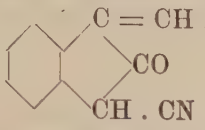
Dieses Verhalten liesse eher auf einen Körper von folgender Konstitution schliessen:



[1]) Holtzwardt, J. f. pr. Ch. [2] 39, 238.

[2]) Obrégia, Ann. 266, 322.

Nach dieser Konstitution wäre aber ebensowenig zu verstehen, warum der Körper kein Hydrazon liefert. Am besten trägt den beobachteten Eigenschaften ein Körper von folgender Konstitution Rechnung:

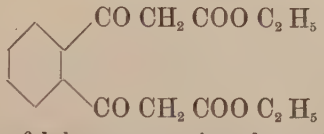


doch kann man diesen Körper kaum in genetischen Zusammenhang mit dem ursprünglichen Phtalyldicyanessigester bringen.

Die Thatsache, dass der Körper sich gegen alkalisches Permanganat ungesättigt verhält, spricht weder für die eine noch für die andere Konstitutionsformel, da Bæyer [1]) gezeigt hat, dass auch Aceton, Acetophenon, Acetessigester, Benzoylessigsäure und deren Ester sich wie ungesättigte Körper verhalten.

Auch die Annahme, der Körper könnte polymer sein, wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung hinfällig. Sowohl die Methode der Gefrierpunktserniedrigung, als auch eine Bestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung ergaben Werte, die auf eine monomolekulare Zusammensetzung hinweisen.

Das „Cyanketon" ist gegen Säuren ausserordentlich beständig. Alle Versuche, aus demselben durch Verseifen einen stickstofffreien Körper zu erhalten, misslangen. Mehrere Versuche, mittelst des Imidoäthers zu dem Ester



zu gelangen, blieben erfolglos; nur einmal wurde durch Einleiten von trockener Salzsäure in in viel absolutem Alkohol suspendiertes „Cyanketon" in ganz geringer Menge ein stickstofffreier, sodaunlöslicher Körper vom Sp. 115° erhalten. Leider war es mir wegen der schwierigen Beschaffung grösserer Mengen des „Cyanketons" nicht möglich, diesen Körper in zur näheren Untersuchung und Analyse notwendiger Menge darzustellen, doch dürfte er wohl identisch sein mit dem weiter unten durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf Phtalyldicyanessigester erhaltenen stickstofffreien Körper $C_{15} H_{16} O_6$ vom Sp. 115°—116°.

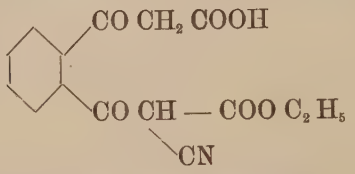
Da aus dem „Cyanketon" durch Abbau kein stickstofffreies Produkt in etwelcher Ausbeute zu bekommen war, wurde der Abbau aus dem Phtalyldicyanessigester direkt mit wässeriger Salzsäure versucht.

[1]) Bæyer, Ann. 245, 148 ff.

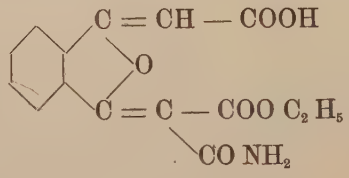
Kocht man den Phtalyldicyanessigester längere Zeit mit ziemlich konzentrierter Salzsäure, so geht er unter Kohlensäureentwicklung in Lösung, und aus dieser lässt sich eine Säure von der Formel $C_{15}H_{13}NO_6$ isolieren. Diese Säure ist mithin entstanden aus dem Phtalyldicyanessigester nach folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{14}N_2O_5 + 4H_2O = C_{15}H_{13}NO_6 + C_2H_6O + CO_2 + NH_3$$

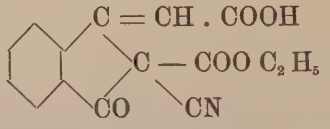
Der Bildungsweise entsprechend müsste demnach seine Strukturformel sein:



Diese Formel ist aber doch unwahrscheinlich, da ein solcher Körper doch wohl sofort Kohlensäure abspalten müsste. Eine andere Möglichkeit ist daher folgende Formel:



oder nach der Indenformel:



aus welchen letzteren Formeln viel eher ersichtlich ist, warum keine Kohlensäure abgespalten wird. Gegen die zwei letzteren Formeln aber sprechen andererseits die Farbenreaktionen mit Eisenchlorid und Diazobenzolsulfosäure.

Bei dieser Reaktion ist also eine halbseitige Verseifung eingetreten und zum ersten Male eine Cyangruppe abgespalten worden. Gegen Permanganat erweist sich der Körper als gesättigt, was ebenfalls gegen die Indenformel spricht.

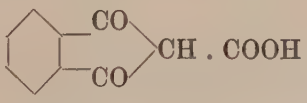
Die Aufspaltung mit Salzsäure wurde nun in alkoholischer Lösung versucht, in der Annahme, dass dadurch vielleicht auch die zweite Cyangruppe vermittelst ihres Imidoäthers entfernt werden könnte. Nach mehrstündigem Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des Phtalyldicyanessigesters wurden aus der Flüssigkeit zwei Körper isoliert; der eine

erwies sich als die eben erwähnte Säure $C_{15}H_{13}NO_6$, während der andere sodaunlösliche, in geringer Menge entstehende Körper nicht aufgeklärt werden konnte; die Analyse ergab Zahlen, die deutlich zeigten, dass ein kompliziertes Kondensationsprodukt entstanden sein muss.

Auch dieser Körper enthielt immer noch Stickstoff und daher wurde die Reaktion in der Weise modifiziert, dass man konzentrierte Salzsäure direkt auf den Phtalyldicyanessigester einwirken liess. Nach mehrmaligem Eindampfen wurde denn auch neben der Säure $C_{15}H_{13}NO_6$ ein Körper erhalten, der stickstofffrei war und sich nicht mehr in Alkali löst. Er gibt die für Acetessigester charakteristische Färbung mit Eisenchlorid nicht mehr und kuppelt auch nicht mehr mit alkalischer Diazobenzolsulfosäure. Er bildet kein Phenylhydrazon und verhält sich gegen alkalische Permanganatlösung wie ein gesättigter Körper. Seine Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Formel: $C_{15}H_{16}O_6$. Es ist also leider auch hier ein komplizierter Körper entstanden, offenbar durch Abspaltung von Resten und Kondensation derselben unter sich. Eine Konstitution habe ich zur Zeit für diesen Körper nicht aufstellen können.

Auf pag. 67 ist bei der Darstellung von Phtalyldicyanessigester und Phtalylmonocyanessigester einer Säure als Nebenprodukt Erwähnung gethan, die ihre Entstehung wohl der Beteiligung von Natriumacetat verdankt. Versetzt man nämlich das dunkelrot gefärbte Filtrat von der Phtalylmonocyanessigester- oder Phtalyldicyanessigesterdarstellung mit verdünnten Mineralsäuren, so fällt ein weissgelber Brei aus, der beim Absaugen oder Stehenlassen einen Farbenübergang von gelb bis intensiv violett zeigt. Dieses Produkt ist wahrscheinlich ein Inden, resp. Hydrindenderivat.

Gabriel und Neumann[1]) haben durch halbstündiges Kochen einer mit der Lösung von Natrium in Holzgeist versetzten Mischung von Phtalylessigsäure mit Holzgeist das Dinatriumsatz einer α. Diketohydrindencarbonsäure erhalten:

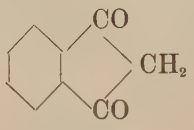


Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit verdünnter Essigsäure, so fällt ein hellgelber Brei aus, der sich bei Versuchen, ihn über Schwefelsäure zu trocknen, violett färbt. Sie schreiben diesem Körper folgende Formel zu: $C_{10}H_5O_4Na + 2aq$.

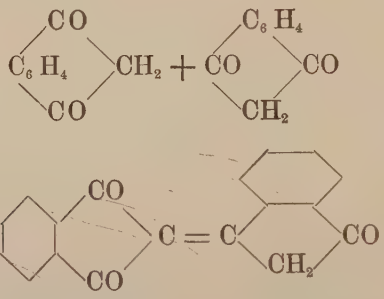
---

[1]) B. 26, 953.

Wislicenus [1]) hat den α. Diketohydrindencarbonsäurediaethylester aus Natriumaethylat, Phthalester und Essigester erhalten, zugleich erhielt er [2]) auch eine Säure $C_{18}H_{10}O_3$, deren Alkalisalze und Ammoniaksalze tief violett gefärbt sind. Er hat ferner gefunden, dass sich der α. Diketohydrindencarbonsäurediaethylester sehr leicht spaltet in Kohlensäure und Diketohydrinden:



und erklärt [3]) die Bildung des Körpers $C_{18}H_{10}O_3$ folgendermassen als wahrscheinlich:



Der Körper färbt Wolle leicht violettrot, beim Filtrieren werden die Filter rot.

Die Bildung eines ähnlichen, stickstoffhaltigen Körpers aus Cyanessigester und Phtalanhydrid erscheint mir sehr wohl möglich. Für die von mir gefundene Säure berechnet sich aus der Analyse die Formel: $C_{22}H_{17}N_3O_6$.

Eine Bildungsgleichung lässt sich wohl kaum aufstellen. Leider konnte ich auch wegen der Zersetzlichkeit oder Unlöslichkeit des Körpers in geeigneten Lösungsmitteln eine Molekulargewichtsbestimmung nicht vornehmen.

---

[1]) Wislicenus, Ann. 246, 349.
[2]) Derselbe, B. 20, 594.
[3]) Wislicenus und Kötzle, Ann. 252, 79.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Cyanacetamid[1].

$CH_2\,CN\,CO\,NH_2$.

Reiner Cyanessigester wird in gute Eiskühlung gestellt und mit der anderthalbfachen Menge konzentriertem Ammoniak überschichtet. Man rührt namentlich anfangs tüchtig um, bis sich weisse Kristalle abscheiden, lässt dann einige Stunden stehen und saugt hierauf den weissen Kristallbrei ab. Man wäscht hierauf mit wenig Aether nach und trocknet. Das erhaltene Cyanacetamid ist reinweiss und zeigt den Sp. 118°. 150 gr. Cyanessigester geben auf diese Weise ungefähr 90—100 gr. Cyanacetamid. (Theorie 112 gr.)

Aus den Mutterlaugen kann man durch Eindampfen noch ziemliche Mengen unreineren Produktes gewinnen. Das reine Cyanacetamid zeigt den Sp. 118°. Dasselbe wurde analysiert.

0,2271 gr. Substanz gaben 0,3571 gr. CO_2 und 0,1040 gr. H_2O.

ber. für $C_3H_4N_2O$	gef.
C = 42,86 %	C = 42,88 %
H = 4,77 %	H = 5,08 %.

Das Cyanacetamid ist unlöslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Essigaether; löslich ist es in Wasser, Alkohol, heissem Ligroin, Aceton.

Versuche zur Darstellung von Cyanacetamid vom Sp. 105°.

1. Sublimiert man Cyanacetamid vom Sp. 118°, im Ölbade bei einer Temperatur von 150°, so bekommt man ein reinweisses Produkt vom Sp. 118° und ein unreineres, gelbes vom Sp. 105°. Während aber das Amid vom Sp. 118° bei höherem Erhitzen, in geschmolzenem Zustande farblos bleibt, bräunt sich das Produkt vom Sp. 105° bei 130° und löst sich dann in Alkohol mit rötlicher Farbe und grüner Fluorescenz. Kri-

[1]) van t'Hoff, Ber. 7, 1383; Henry, Bl. 48, 656, Compt. rend. 102, 1395.

stallisiert man dieses Produkt mehreremale um, so wird es zwar nicht rein weiss, zeigt aber den Sp. 118°.

2. Das Produkt vom Sp. 118° wird mehrere Stunden auf dem Wasserbade trocken erwärmt. Der Sp. bleibt unverändert.

3. Das Produkt vom Sp. 118° wurde im Vacuum bei 140°—150° des Ölbades sublimiert. Man erhält wenige, glänzende Nadeln vom Sp. 118°.

4. Das Amid 118° wird zwei Stunden lang mit conc. Ammoniak gekocht. Der Schmelzpunkt bleibt unverändert.

5. Cyanessigester wird in Äther gelöst und in der Kälte Ammoniak eingeleitet. Der Ester wird nur sehr langsam angegriffen, das Endprodukt schmilzt bei 118°.

6. Der Ester wird in absolutem Alkohol gelöst, dann auf dem Wasserbade Ammoniak eingeleitet und die Lösung eingedampft. Das Rohprodukt schmilzt bei 108°, nach dem Umkristallisieren bei 115—118°.

7. Eine Sublimation von Laugekristallen ergab ein Produkt vom Sp. 108°, das aber bei 118° ganz geschmolzen war; nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Sp. scharf bei 118°.

8. Das Amid 118° wird in Alkohol gelöst, in der Wärme Ammoniak eingeleitet und der Alkohol verdampft. Sp. des Rückstandes 118°.

9. Cyanessigester lässt man mit einem Überschuss von conc. Ammoniak stehen. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben gelbliche Kristalle vom Sp. 118°—119°.

10. Cyanessigester wird in Eiskühlung gestellt und ohne Lösungsmittel Ammonik eingeleitet. Der Sp. des Reaktionsproduktes ist zunächst 115°, dann nach mehrmaligem Umkristallisieren 118°.

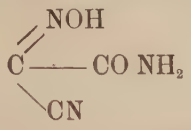
11. Ammoniak wird ohne Lösungsmittel in der Wärme in den Ester eingeleitet, es fällt allmählig Amid vom Sp. 118° aus. Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen zwei Kristallformen von gelblichen Körpern; kleinblättrige, kuchenartige Kristalle vom Sp. 118° und lange Nadeln vom Sp. 118°.

12. Aus den Mutterlaugen von der Cyanacetamiddarstellung erhaltene Produkte zeigten beim Vorwärmen des Thermometers auf 65° den Sp. 105°—118°; desgleichen bei Vorwärmen auf 95° den Sp. 105°—118°. Nach dem Umkristallisieren zeigten sie stets den Sp. 118°—119°.

Eine Analyse eines Produktes vom Sp. 105° zeigte ganz unbrauchbare Zahlen. Es dürfte demnach wohl kein Zweifel sein, dass der Schmelzpunkt des Cyanacetamides bei 118° liegt und dass irgendwelche Isomerie nicht stattfindet.

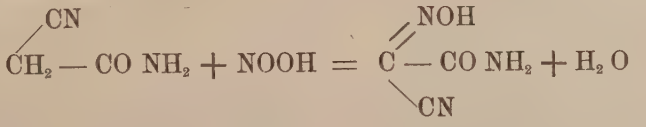
Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyanacetamid.

Isonitrosocyanacetamid.



10 gr. Cyanacetamid werden in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf — 10° abgekühlt. Dann werden 11,3 gr. conc. Salzsäure (38 %) mit 50 ccm. Wasser verdünnt zugegeben. Zu dieser Lösung, die am zweckmässigsten durch eine Turbine kräftig durchgerührt wird, lässt man durch einen Tropftrichter 8,3 gr. Natriumnitrit, das in wenig Wasser gelöst ist, langsam zutropfen. Die Operationszeit dauert etwa eine Stunde. Wenn die Operation richtig verläuft, so soll der Geruch nach salpetriger Säure kaum zu bemerken sein. Man lässt alsdann die blaugrüne Flüssigkeit auf Zimmertemperatur kommen, dampft hierauf auf dem Wasserbade ein, bis sich stark Chlornatrium abzuscheiden beginnt und ein dicker Sirup entsteht. Man nimmt nun mehreremale mit absolutem Alkohol auf, filtriert und dampft den Alkohol ab. Man erhält so meistens einen gelblichen Sirup, der nach einiger Zeit erstarrt. Man kristallisiert aus Wasser oder Alkohol um, und erhält so feste, derbe Prismen, die an der Luft verwittern. Sie schmelzen wasserfrei bei 184°. Ausbeute ca. 60—70 % der Theorie.

Aus der Analyse ergibt sich die Formel: $C_3 H_3 N_3 O_2$. Es ist somit unter Austritt von Wasser die Gruppe = NOH eingetreten:



Analyse: 0,1793 gr. Substanz gaben bei 12° t und 710 mm. Druck 61,2 ccm. Stickstoff

0,2351 gr. entwässerte Säure gaben 0,2755 gr. CO_2 und 0,0591 gr. H_2O.

ber. für $C_3 H_3 N_3 O_2$	gef.:
C = 31,85 %	C = 31,96 %
H = 2,65 %	H = 2,79 %
N = 37,17 %	N = 37,25 %

Der Körper ist vollkommen identisch mit der von Seidel[1]) und Nef[2]) beschriebenen „Desoxyfulminursäure."

---

[1]) Seidel, Ber. 25, 431; 2756.

[2]) Nef, Ann. 280, 331.

Versuche, salpetrige Säure auf Isonitrosocyanacetamid einwirken zu lassen.

Bei den verschiedenartigsten Versuchen, salpetrige Säure auf Desoxyfulminursäure einwirken zu lassen, wurde stets das Ausgangsmaterial wieder zurückgewonnen. Die Versuche wurden sowohl in wässeriger, als auch mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung unternommen.

Dibromcyanacetamid.

$$\begin{array}{l} CBr_2 - CO\,NH_2 \\ \quad\diagdown CN \end{array}$$

Cyanacetamid nimmt mit grosser Leichtigkeit Brom auf. 10 gr. Cyanacetamid werden mit ca. 50 gr. Wasser übergossen und dazu unter Umrühren die berechnete Menge Brom zutropfen lassen. Die Flüssigkeit entfärbt sich rasch, namentlich bei schwachem Erwärmen unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Wenn ungefähr die Hälfte Brom eingetragen ist, beginnt das Bromprodukt als schwerer, weisser, kristallinischer Niederschlag auszufallen. Man verdünnt am Ende der Reaktion mit Wasser, saugt ab, wäscht mit Aether nach und kristallisiert aus Alkohol um. Man erhält so grosse, prachtvoll ausgebildete, monokline Tafeln vom Sp. 122°—123°. Ausbeute 86 % der Theorie.

Analyse: 0,1730 gr. Substanz gaben bei 717 mm. Druck und 20° t 18,8 ccm. Stickstoff.

I. 0,260 gr. Substanz gaben nach einer Cariusbestimmung 0,4041 gr. Ag Br.

II. 0,2146 gr. Substanz gaben 0,3345 gr. Ag Br.

ber. für $C_3H_2Br_2N_2O$	gef.: I.	II
N = 11,57 %	N = 11,71 %	—
Br = 66,11 %	Br = 66,11 %	66,32 %

Eigenschaften: Leicht löslich in Aether, Eisessig, warmem Chloroform, absolutem Alkohol, schwerer in verdünntem. Mit Anilin verbindet sich Dibromcyanacetamid sehr heftig, mit Dimethylanilin erwärmt, entsteht ein prächtiges Blauviolett. Mit Phenylhydrazin verbindet sich Dibromcyanacetamid äusserst heftig, die Reaktion verläuft ruhiger in alkoholischer Lösung. Man erhält beim Erkalten glänzende Blättchen, die an der Luft rot werden.

Alle Versuche, ein Monobromcyanacetamid darzustellen, sind misslungen. Lässt man die zur Bildung von Monobromid nötige Menge Brom zufliessen, so erhält man trotzdem immer das Dibromid.

Ein Versuch, durch Zinnchlorür aus dem Dibromid ein Brom zu entnehmen, ergab bei sehr heftiger Reaktion nur negative Resultate. Ein Überschuss von Zinnchlorür lieferte wenig Cyanacetamid zurück.

Verhalten von Dibromcyanacetamid gegen Wasser und Alkalien.

Tribromacetonitril.[1])

Dibromcyanacetamid wird beim Kochen mit Wasser, schneller durch Alkalien, zersetzt. Beim Einleiten von Wasserdampf in mit Soda oder oder Natronlauge übergossenes Dibromcyanacetamid geht mit dem Wasser ein farbloses, stechend riechendes Öl über, während die rückständige Flüssigkeit sich gelbbraun färbt. Das Öl wird im Scheidetrichter getrennt und fraktioniert; man erhält so ein farbloses, stechend riechendes Öl vom Siedep. 169—170°.

Analyse: 0,2002 gr. Substanz gaben 0,0630 gr. CO_2 und 0,0003 gr. H_2O.

0,2043 gr. Substanz gaben bei 20° t und 722 mm. Druck 9,1 ccm. Stickstoff.

Brombestimmung nach Carius:

0,2640 gr. Substanz gaben 0,5350 gr. Ag Br, entsprechend 0,22766 gr. Brom.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: C_2NBr_3; was dem Tribromacetonitril entspricht.

ber. für C_2NBr_3	gef.:
C = 8,63	C = 8,57
N = 5,04	N = 4,83
Br = 86,33	Br = 86,24

Broche[2]) hat diesen Körper dargestellt durch Destillation von Tribromacetamid mit Phosphorpentoxyd und beschreibt ihn als ein rotes Öl vom Siedep. 170°, das sich unzersetzt destillieren lasse. Ich habe nun gefunden, dass das Tribromacetonitril in reinem Zustande farblos ist, namentlich dann, wenn man daselbe im Vacuum destilliert. Bei der gewöhnlichen Destillation färbt es sich rot, offenbar unter partieller Zersetzung.

Um die Identität des von mir erhaltenen Produktes mit dem Tribromacetonitril von Broche festzustellen, wurde das farblose Oel nach Broche's Angabe mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Schon nach

---

[1]) Broche, J. pr. Ch. [2] 47, 304.

[2]) Broche, ibid.

einigen Stunden schied sich ein bedeutender Teil des polymeren Tribromacetoniltrils ab, dessen Sp. 129—130° mit dem Sp. des von Broche erhaltenen Produktes genau überstimmt.

Dichlorcyanacetamid.

$$C\,Cl_2 — CO\,NH_2$$
$$\backslash CN$$

Leitet man bei Wasserbadtemperatur in die wässerige Lösung von Cyanacetamid Chlor ein, so fällt nach einiger Zeit eine weisse Kristallmasse von Dichlorcyanacetamid aus. Die Ausbeute kann durch Ausäthern verbessert werden. Leitet man länger Chlor ein, so löst sich das Dichlorcyanacetamid wieder auf, und es fällt ein schweres Oel, Dichloracetonitril, aus. Schliesslich fällt Chlorammonium, und die Lösung enthält Dichloressigsäure. Es ist mir nicht gelungen, durch Zuleiten von Chlor bis zur berechneten Gewichtszunahme das Monochlorprodukt zu erhalten. Es bildet sich immer nur Dichlorcyanacetamid.

Bequemer lässt sich dieser Körper gewinnen, wenn man die berechnete Menge Permanganat zu einer Lösung von Cyanacetamid in Wasser und der berechneten Menge Salzsäure zufliessen lässt. Auch nach dieser Methode wurde immer nur ein Dichlorcyanacetamid erhalten.

Dasselbe kristallisiert wie das Bromderivat in prachtvollen, monoklinen Tafeln vom Sp. 92°, und zwar am ausgebildetsten aus Alkohol oder Aether.

Analyse: Chlor nach Carius:

0,1927 gr. Substanz gaben 0,3600 gr. Ag Cl entspr. 0,089 Cl.

0,1852 gr. Substanz gaben bei 14° t und 711 mm. Druck 31,1 ccm. Stickstoff.

ber. für $C_3 H_2 Cl_2 N_2 O$	gef.:
Cl: 46,40 %	Cl = 46,21 %
N = 18,30 %	N = 18,41 %

Gegen Wasser und Alkalien verhält sich das Dichlorcyanacetamid wie das Bromderivat, es entsteht das von Bischopinck [1]) bereits erhaltene Trichloracetonitril.

Leitet man bei der Darstellung vom Dichlorcyanacetamid, wie oben bemerkt, längere Zeit Chlor ein, so fällt ein schweres Oel, das bei 110 bis 112° siedet bei 722 mm Druck. Die Analyse ergab:

0,2341 gr. Substanz gaben 26,1 ccm Stickgas bei 12,5° t und 722 mm Druck.

---

[1]) Bischopinck, B. 6, 732.

0,2389 gr. Substanz gaben 0,6258 Ag Cl

Berechnet für $CH Cl_2 CN$	Gefunden:
N = 12,72	12,53
Cl = 64,54	64,77

Dieses Oel ist identisch mit dem von Bischopinck [1]) erhaltenen Dichloracetonitril. Dieses Dichloracetonitril wird durch Alkali bei schwachem Erwärmen zersetzt. Es entsteht Chloroform, das durch die Isonitrilreaktion und die Blaufärbung mit stark alkalischem β. Naphtol nachgewiesen wurde. Ebenso lässt sich das Dichlorcyanacetamid in Chloroform überführen. Bei dem Übergang von Dibromcyanacetamid, resp. Nitril in Chloroform entsteht intermediär unterchlorige, resp. unterbromige Säure, deren Nachweis folgendermassen gelang:

Alkalische Blei- oder Manganlösungen reagierten nur undeutlich, oder gar nicht. Erwärmt man aber Dibromcyanacetamid mit Soda, und gibt dann in der Kälte eine sodaalkalische Indigolösung hinzu, so wird diese sofort entfärbt.

Gibt man ferner zu einer wässerigen Lösung von Dibromcyanacetamid Sodalösung hinzu, erwärmt schwach und gibt nach dem Erkalten Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so findet bald eine starke Sauerstoffentwicklung statt. Ein mit gleichen Mengen Soda und Wasserstoffsuperoxyd unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch zeigte eine ganz unverhältnismässig geringere Sauerstoffentwicklung.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Groth hat Herr Fels das Dibromcyanacetamid sowohl wie das Dichlorcyanacetamid kristallographisch untersucht und verdanke ich ihm die folgenden diesbezüglichen Mitteilungen:

Dibromcyanacetamid.

Kristallsystem: Monoklin.

Beobachtete Formen: $m = (110)$ $c = (001)$; $b = (010)$ $\varrho = (\bar{2}11)$ und $o = (\bar{1}11)$

Der Habitus der Kristalle aus verschiedenen Lösungsmitteln war wenig verschieden. Spaltbarkeit nach (110) vollkommen, nach $(\bar{2}11)$ und $(\bar{2}01)$ unvollkommen bis deutlich.

$$a : b : c = 1{,}255 : 1 : 0{,}6384$$
$$\beta = 113{,}30$$

$(001) : (110)$	74,505	fundamentale Winkel
$(010) : (110)$	40,59	
$(010) : (\bar{2}11)$	62,6	

[1]) B. 6, 732.

Achsenebene senkrecht auf (010), die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene und bildet mit der c Axe 34° im stumpfen Winkel β; für Natriumlicht.

Doppelbrechung positiv.

Eine Dispersion der Hauptschwingungsrichtungen war nicht zu beobachten.

Dichlorcyanacetamid.

Kristallsystem: Monoklin.

Beobachtete Formen: m = (110) c = (001) a = (100); o = (441).

Der Habitus der Kristalle war aus verschiedenen Lösungsmitteln etwas verschieden. Spaltsamkeit vollkommen nach (001), deutlich nach (100).

$$a : b : c = 1{,}321 : 1 : 0{,}714$$
$$\beta = 111.\ 33$$

(001) : (110)	76,355	fundamentale Winkel.
(001) : (100)	68,27	
(001) : (441)	61,42	

Achsenebene senkrecht zu (010). Durch (001) sind im homogenen Licht nur Lemniscaten sichtbar, da die auf (001), austretende Mittellinie zweite ist. Dieselbe bildet mit der c Axe ca. 40° im stumpfen Winkel β.

Der an einer basischen Platte in Bromnaphtalin gemessene Achsenwinkel $2H_0$ beträgt für Na-Licht ca. 113°.

Doppelrechnung positiv.

Mischkristalle von Dibrom- und Dichlorcyanacetamid.

Die auftretende Hemipyramide, analog der Dichlorverbindung, als (441) aufgefasst, ergab folgende Werte:

$$a : b : c = 1{,}3628 : 1 : 0{,}736;\ \beta = 112{,}41$$

(001) : (100)	67,19	fundamentale Winkel.
(001) : (441)	61,27	
(441) : ($44\bar{1}$)	90,10	

Einwirkung von Jod auf Cyanacetamid.

Jod reagiert für sich nicht mit Cyanacetamid, auch nicht beim Kochen der alkoholischen, resp. Jodkaliumjodlösungen. In ganz verdünnten Lösungen tritt wohl Entfärbung ein, doch scheint der sich bildende Jodwasserstoff die eingeleitete Reaktion wieder umzukehren. Es wurde daher, um den freiwerdenden Jodwasserstoff zu binden, mit frisch bereitetem Quecksilberoxyd gearbeitet.

1 gr. Cyanacetamid wird in Wasser gelöst, dazu die berechnete Menge frisch bereitetes Quecksilberoxyd gebracht und das Ganze erwärmt. Es bildet sich zunächst die in Wasser unlösliche, weisse Quecksilberoxydverbindung des Cyanacetamides. Man lässt nun vollkommen erkalten und gibt allmählich unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 6 gr. Jod in ca. 10 gr. Jodkalium hinzu. Die Farbe des Jods verschwindet anfänglich, dann bildet sich, wenn ungefähr die Hälfte Jod eingetragen ist, ein voluminöser, weisser Niederschlag, und bei weiterem Zusatz von Jod erhält man schliesslich einen dicken, metallisch glänzenden, olivenfarbenen Brei von Nadeln. Dieselben werden abgesaugt, mit Wasser und dann mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus heissem Wasser umkristallisiert. Beim Erwärmen entweicht stürmisch Jod, dann wird die Flüssigkeit klar hellbraun, und beim Erkalten scheiden sich feine, metallisch glänzende, braune Nadeln ab. Kühlt man rasch ab, so erhält man sie von olivengrüner Farbe. Sp. 151° unter Zersetzung. Die Analysen dieses Körpers stimmten, wahrscheinlich infolge der schwierigen Reinigung des Körpers, nur sehr annähernd auf ein Dijodcyanacetamid.

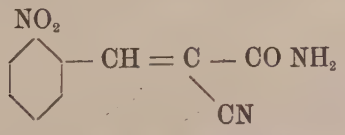
Es scheint vielmehr der Hauptsache nach ein komplizierterer Körper von bis jetzt unaufgeklärter Konstitution zu entstehen.

Das Jodderivat ist wenig beständig, Wasser zerstört es bei langem Kochen, Alkalien oder überschüssiges Quecksilberoxyd liefern daraus Jodoform, das durch Geruch, Farbe und Kristallform, sowie den Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Versuche zur Diazotierung von Dibromcyanacetamid.

Salpetrige Säure wirkt weder auf das Dibromcyanacetamid noch auf das Dichlorid ein. Die Versuche wurden gemacht mit in Wasser suspendierten Körpern, ferner mit alkoholischen Lösungen, und mit Amylnitrit. Auch ein Versuch, das Dibromid mit einer Lösung von Nitrit in conc. H_2SO_4 zu diazotieren, hatte keinen Erfolg. Jedesmal wurde das angewandte Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

o. Nitrobenzylidencyanacetamid.



Gleiche Moleküle Cyanacetamid und o. Nitrobenzaldehyd werden gut gemengt und im offenen Kolben im Ölbade etwa 1/4 Stunde lang auf 170°

erhitzt. Es tritt lebhaftes Aufschäumen unter starker Bräunung ein. Man steigert die Temperatur noch rasch einige Minuten auf 185° und lässt dann erkalten. Der Kolbeninhalt riecht stechend, das Pulver reizt sehr stark zum Niessen. Die dunkelrotbraune Masse wird in verdünntem, warmem Alkohol gelöst, und beim Erkalten erhält man glänzende, weiche, schwach gelblich gefärbte, filzige Nadeln. Sie werden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, sind dann weiss und schmelzen bei 171° unter starker Braunfärbung. Ausbeute fast quantitativ.

Der Körper ist schwer löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in Benzol.

Analyse: 0,2412 gr. Substanz gaben 0,4893 gr. CO_2 und 0,0725 gr. H_2O.

0,1094 gr. Substanz gaben bei 11° t und 714 mm Druck 19,2 ccm Stickgas.

ber. für $C_{10}H_7N_3O_3$	gef.
C = 55,29 %	C = 55,33 %
H = 3,22 %	H = 3,34 %
N = 19,35 %	N = 19,51 %

Das Amid löst sich beim Stehen mit Ammoniak, leichter beim Erwärmen mit olivengrüner Farbe auf. Beim Verdünnen zeigt die hellgelbe Lösung eine prachtvolle, an Fluoresceïn erinnernde, grüne Fluorescenz. Natronlauge bewirkt die nämliche Reaktion.

Die Aufspaltung dieses Amides zu der entsprechenden o. Nitrocyanzimmtsäure geht ziemlich schwer von statten. Nach 15 stündigem Kochen mit Salzsäure (2 : 3) am Rückflusskühler war fast vollständige Lösung eingetreten. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser fiel eine flockige Masse aus. Dieselbe wurde in Soda gelöst, von wenig ungelösten Produkten abfiltriert und hierauf das Filtrat schwach angesäuert. Es fiel eine weisse Säure heraus, welche aus verdünntem Alkohol in Gestalt von weissen, flachen Nadeln auskristallisierte. Sie zeigte die Eigenschaften der erwarteten, von Fiquet[1]) beschriebenen o. Nitrocyanzimmtsäure vom Sp. 226°—228°.

Analyse: 0,2190 gr. Substanz gaben bei 12° t. und 713 mm. Druck 25,4 ccm. Stickgas.

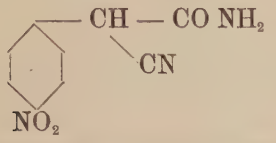
ber. für $C_{10}H_6N_2O_4$	gef.:
N = 12,85 %	N = 12,90 %

Die ammoniakalische Lösung der Säure wird beim Stehenlassen violett. Baryumacetat fällt zunächst nicht; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit braunrot und lässt dann braune Flocken fallen.

---

[1]) Fiquet, Ann. de Chimie 1893, 29, 488.

p. Nitrobenzylidencyanacetamid.



Die Reaktion verläuft wie beim Orthoderivat. Man erhält etwa 10 Minuten auf einer Temperatur von 150°—160°, wobei starkes Aufschaumen stattfindet. Beim Erkalten erhält man eine graubraune, sandige Masse; sie ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, ebenso in verdünntem, wie absolutem Alkohol, ebenso in Aceton, Aether, Chloroform, Ligroin, Essigaether. Der Körper ist kaum löslich in Eisessig und Benzol, dagegen löst er sich in heissem Nitrobenzol, aus dem er in federähnlichen, gelblichen Kristallen auskristallisiert. Sp. unscharf bei 218°—220°.

Analyse: 0,1848 gr. Substanz gaben 0,3736 gr. CO_2 und 0,0542 gr. H_2O.

0,1430 gr. Substanz gaben bei 11° t. und 708 mm. Druck 25,0 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{10}H_7N_3O_3$	gef.:
C = 55,29 %	C = 55,13 %
H = 3,22 %	H = 3,25 %
N = 19,35 %	N = 19,47 %

Das p. Nitrobenzylidencyanacetamid löst sich in Natronlauge beim Erwärmen mit roter Farbe.

Um zu beweisen, dass das Amid der p. Nitrocyanzimmtsäure vorlag, wurde dasselbe mit conc. Salzsäure (2 : 3) gekocht. Nach etwa 1/2 Stunde erhält man eine klare Lösung, welche beim Erkalten einen Brei von weissen, feinen, filzigen Nadeln abscheidet. Dieselben werden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so glänzende, weisse Blättchen vom Sp. 208°.

Schmelzpunkt, sowie Analyse zeigten, dass in der That die entstandene Säure identisch ist mit der von Fiquet[1]) beschriebenen p. Nitrocyanzimmtsäure.

Analyse: 0,1530 gr. Substanz gaben bei 11° t. und 708 mm. Druck 18,00 ccm. Stickgas.

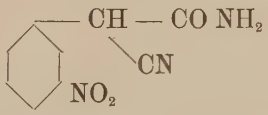
ber. für $C_{10}H_6N_2O_4$	gef.:
N = 12,85 %	N = 13,08 %

Die ammoniakalische Lösung der p. Nitrocyanzimmtsäure ist farblos. Baryumacetat fällt daraus ein gallertartiges, weisses Baryumsalz; dasselbe

[1]) Ann. de Chimie, 1893, 29, 490.

löst sich beim Kochen, indem die Flüssigkeit bald braunschwarz wird, unter Abscheidung braunschwarzer Flocken.

m. Nitrobenzylidencyanacetamid.



Gleiche Moleküle Cyanacetamid und m. Nitrobenzaldehyd werden im offenen Kolben im Oelbade auf 150° eine halbe Stunde erhitzt. Man steigert die Temperatur noch etwa 10 Minuten auf 175° und lässt dann erkalten. Das gelbbraune Oel erstarrt zu einer festen Masse, die mit verdünntem Alkohol aufgenommen wird. Der Körper ist darin viel leichter löslich wie das o. Derivat Er kristallisiert aus Alkohol entweder in gelblichen Warzen oder in durchsichtigen, gelben Blättchen, die bei 157° bis 158° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit schmelzen.

Der neue Körper ist in Aether, Benzol, Chloroform unlöslich, sehr leicht löst er sich in Aceton, ebenso in Eisessig. Unlöslich in kaltem Wasser, löst er sich nur sehr schwer in heissem.

Analyse: 0,2335 gr. Substanz gaben 0,4715 gr. CO_2 und 0,0731 gr. H_2O.

0,1533 gr. Substanz gaben bei 12° t. und 725 mm. Druck 26,3 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{10}H_7N_3O_3$	gef.:
C = 55,29 %	C = 55,07 %
H = 3,22 %	H = 3,47 %
N = 19,35 %	N = 19,50 %

Der neue Körper zeigt eine eigentümliche Farbenreaktion. Uebergiesst man ihn mit Natronlauge, so färbt er sich bald, namentlich bei gelindem Erwärmen, intensiv blaugrün, ohne sich zu lösen. Bei stärkerem Erwärmen verschwindet die Farbe, und es fallen schmutzigbraune Flocken aus.

Es ist mir nicht gelungen, dieses Amid in die entsprechende m. Nitrocyanzimmtsäure überzuführen. Kocht man das Amid 6 Stunden lang mit konc. Salzsäure am Rückflusskühler, und lässt dann erkalten, so löst sich nur ein sehr geringer Teil des ausgefallenen Produktes in Soda auf. Der ungelöste Teil bildet eine filzige, weisse Masse, welche in heissem Wasser sich löst und beim Erkalten als voluminöse, weisse Gallerte erhalten wird. Der Körper ist unlöslich in Benzol, Aether, Chloroform, absolutem Alkohol, leichter löslich in verdünntem, aus

welchem er in Form von weissen, undeutlich kristallisierten, körnigen Massen erhalten wird.

Der Körper ist ungesättigt, er schmilzt bei 238°—239° zu einem schwarzen Theer.

Natronlauge färbt ihn, namentlich bei schwachem Erwärmen, intensiv blaugrün, bei weiterem Erwärmen fallen schmutzigbraune Flocken aus. In Soda ist er kalt unlöslich.

Analyse: 0,1281 gr. Substanz gaben 0,2290 gr. CO_2 und 0,0375 gr. H_2O.

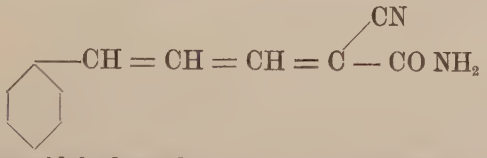
0,1032 gr. Substanz gaben bei 15,5° t. und 719 mm. Druck 17,7 ccm. Stickgas.

Daraus berechnet sich die Formel: $C_9H_7N_3O_4$.

ber. für $C_9H_7N_3O_4$	gef.:
C = 48,87 %	C = 48,77 %
H = 3,17 %	H = 3,17 %
N = 19,00 %	N = 18,94 %

Die Entstehung dieses Körpers lässt sich weder durch eine Gleichung ausdrücken, noch konnte bis jetzt dafür eine irgendwie wahrscheinliche Strukturformel aufgestellt werden.

α. Cyancinnamenylacrylsäureamid.



10 gr. Zimmtaldehyd werden mit 7 gr. Cyanacetamid (molek. Mengen) im offenen Kolben im Oelbade erhitzt. Bei ca. 160° tritt starkes Aufschaumen ein; man erhält ca. 1/4 Stunde auf dieser Temperatur, lässt dann erkalten und kocht die gelbbraune Masse mit Benzol und Tierkohle auf. Nach dem Filtrieren scheidet sich das Amid in Form von feinen, gelben Nadeln ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol oder Alhohol ist der Körper rein. Sp. 157°—158°. Das Amid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Aceton. Ausbeute ca. 10 gr.

Analyse: 0,1914 gr. Substanz gaben 0,5085 gr. CO_2 und 0,904 gr. H_2O.

I. 0,1291 gr. Substanz gaben bei 13,5° t. und 716 mm. Druck 16,6 ccm. Stickgas.

II. 0,1485 gr. Substanz gaben bei 14° t. und 720 mm. Druck 19 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{12}H_{10}N_2O$	gef.:
C = 72,72 %	C = 72,46 %
H = 5,05 %	H = 5,25 %
N = 14,14 %	N = 14,27, II. 14,25 %

Die Aufspaltung dieses Amides zu der von Fiquet[1]) schon beschriebenen α. Cyancinnamenylacrylsäure gelingt sehr schwer. Selbst nach mehrstündigem Kochen des Amides mit conc. Salzsäure erhielt ich beim Uebersättigen mit Soda und nachherigem Ausfällen mit verdünnter Salzsäure nur geringe Mengen einer bei 196° schmelzenden, gelben Säure, die aber identisch sein dürfte mit α. Cyancinnamenylacrylsäure, für welche Bechert[1]) den gefundenen Schmelzpunkt angibt, während Fiquet[2]) ihn zu 212° gefunden hat. Die erhaltene Substanzmenge reichte zur Analyse nicht aus.

Salicylaldehyd mit Cyanacetamid.

Molekulare Mengen Cyanacetamid und Salicylaldehyd werden wie bei der vorigen Reaktion im Ölbad auf ca. 150° erhitzt. Die Masse schäumt stark auf, und es entweicht Wasser und etwas Ammoniak. Beim Erkalten erhält man eine zähe Masse, welche leicht löslich ist in Eisessig oder Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol. Sp. ca. 182°.

Da der Körper auf keine Weise rein erhalten werden konnte, wurden weitere Untersuchungen aufgegeben.

Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Cyanacetamid.

Erhitzt man im offenen Kolben im Ölbade gleiche Moleküle Cyanacetamid und Phtalsäureanhydrid ungefähr 1/2 Stunde auf ca. 175°, so entweicht stürmisch Wasser und etwas Kohlensäure, während die Masse zu einer dicken, braunen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Man digeriert nach dem Erkalten mit verdünnter Soda auf dem Wasserbade, um die gebildete Phtalsäure zu entfernen, filtriert hierauf ab und kocht mit Tierkohle und Eisessig auf. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheiden sich braune, körnige, oder warzige Kristalle ab, welche nochmals zur Reinigung mit Tierkohle behandelt werden. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man die Verbindung in undeutlich kristallinischen, hellbraunen Warzen resp. Nadeln, welche sehr unscharf zwischen 165°—171° schmelzen.

---

[1]) Bechert, J. f. pr. Ch. [2] 50, 13.

[2]) Fiquet, Ann. de Chimie 29, 493.

Der Körper ist in Äther kaum löslich, unlöslich in Chloroform und Ligroin. Er löst sich in Eisessig und warmem Nitrobenzol unter teilweiser Zersetzung. Alkalisches Permanganat wird nicht sofort entfärbt.

Analyse: 0,1340 gr. Substanz gaben 0,3308 gr. CO_2 und 0,0551 gr. H_2O.
0,1771 gr. Substanz gaben 20,9 ccm. Stickgas bei 16° t und 720 mm. Druck.

II. 0,1566 gr. Substanz gaben 0,3855 gr. CO_2 und 0,0676 H_2O
0,2115 gr. Substanz gaben bei 12° t und 718 mm. Druck 24,9 ccm. Stickgas.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_{12}H_{10}N_2O_2$

ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2$	gef.:	
C = 67,29 %	I. C = 67,33 %	II. 67,14 %
H = 4,67 %	H = 4,57 %	4,80 %
N = 13,08 %	N = 13,02 %	13,19 %

Das nämliche Produkt erhält man auch durch Kondensation von Cyanacetamid mit Phtalsäure. Kocht man dasselbe mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 1/2 Stunde im Ölbade auf ca. 170°, so bildet sich ein dunkles Öl; dasselbe wird mit Wasser überschichtet und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis eine gelbe Lösung entsteht. Beim Erkalten erhält man eine braune Kristallmasse, welche aus Alkohol in braunen, langen Nadeln auskristallisiert. Nach dem Behandeln mit Tierkohle erhält man farblose, lange Nadeln vom Sp. 146°—147°.

Der Körper löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Wasser fällt ihn daraus in glänzenden, weissen Blättchen. Er löst sich schwer in kalter Soda, sofort beim Erwärmen. Alkalisches Permanganat wird nicht sofort entfärbt.

Analyse: 0,1752 gr. Substanz gaben 0,4364 gr. CO_2 und 0,0705 gr. H_2O.
0,1804 gr. Substanz gaben bei 17° t und 722 mm. Druck 21,8 ccm. Stickgas.

Es berechnet sich daraus die Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$

ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2$	gef.:
C = 67,29 %	C = 67,29 %
H = 4,67 %	H = 4,41 %
N = 13,08 %	N = 13,25 %

Der Körper zeigt also die nämliche Zusammensetzung wie das ursprüngliche Produkt, und scheint demnach ein Isomeres zu sein.

Übergiesst man das Produkt aus Phtalsäureanhydrid und Cyanacetamid mit rauchender Salpetersäure, so fällt beim Eingiessen der Lösung

in Wasser ein gelbweisser, voluminöser Körper aus. Man erhält ihn aus Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Sp. 232°.

Analyse: 0,2038 gr. Substanz gaben 0,485 gr. CO_2 und 0,0725 gr. H_2O.

I. 0,1660 gr. Substanz gaben bei 21° t und 722 mm. Druck 14,85 ccm. Stickstoff.

II. 0,2142 gr. Substanz gaben bei 20° t und 716 mm. Druck 19,3 ccm. Stickgas.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_8 H_6 NO_2$.

ber. für $C_8 H_6 NO_2$	gef.:
C = 64,86 %	C = 64,85 %
H = 4,05 %	H = 3,95 %
N = 9,46 %	I. N = 9,66 % II. 9,70 %

Der Körper ist identisch mit Phtalimid.

Arbeitet man mit rauchender Salpetersäure in der Wärme, so erhält man ausser Phtalimid noch einen weissen, in Alkohol unlöslichen Körper, vom ungefähren Sp. 250°, der sich in Soda mit intensiv gelber Farbe löst. Beim Stehenlassen wird die Lösung wieder farblos. Der Körper ist offenbar ein Nitrierungsprodukt; er wurde nicht näher untersucht.

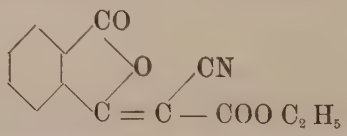
Von der ursprünglichen Annahme ausgehend, dass statt Phtalimid ein Nitroprodukt vorläge, wurde versucht, den Körper mit Zinnchlorür und Salzsäure zu reduzieren. Nach längerer Behandlung resultierte Phtalsäure.

Eine Aufspaltung des Produktes aus Phtalsäureanhydrid und Cyanacetamid mit 60 % Schwefelsäure führte eines Teils zu Phtalsäure, anderen Teils zu undefinierbaren Schmieren. Ebensowenig führte eine Behandlung mit methylalkoholischem Kali zu einem Aufschluss.

Das Produkt aus Phtalsäureanhydrid und Cyanacetamid lässt sich in Eisessiglösung leicht bromieren. Beim Erkalten kristallisieren glänzende Blättchen oder feine Nadeln eines bei 253° schmelzenden Bromproduktes aus. Dasselbe ist schwerlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, Ammoniak und Alkalien.

Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Cyanessigester.

Phtalylcyanessigester.



Erhitzt man gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Cyanessigester mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid im Ölbade auf 180°—190°,

so tritt nach 24stündigem Erwärmen nur sehr geringe Reaktion ein, man erhält den grössten Teil des angewandten Phtalsäureanhydrids zurück, während der andere Teil, bestehend aus Cyanessigester und Essigsäureanhydrid, teilweise verschmiert ist.

Anders gestaltet sich die Reaktion bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

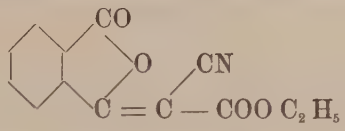
10 gr. Cyanessigester (1 Mol.), 12 gr. Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) werden mit ca. 15 gr. Essigsäureanhydrid und 10 gr. frisch geschmolzenem Natriumacetat im Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse färbt sich bald gelbrot, wird intermediär flüssig, und nach Verlauf von ca. $^1/_2$ Stunde wird die ganze Masse fest, indem sich tief orangerot gefärbte Blättchen abscheiden. Man lässt nun erkalten und digeriert die ganze Masse mit kaltem Wasser. Die abgeschiedenen festen Klumpen werden abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis der auf dem Filter gebliebene Rückstand weiss geworden ist und das Filtrat farblos ist. Aus 10 gr. Cyanessigester erhält man so 10—12 gr. Rohprodukt. Man kristallisiert aus Chloroform um und erhält so glänzende, weisse Blättchen vom Sp. 190°.

Analyse: 0,2547 gr. Substanz gaben 0,6024 gr. CO_2 und 0,0834 gr. H_2O.

0,2450 gr. Substanz gaben bei 13° t und 728 mm. Druck 13,0 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{13}H_9NO_4$	gef.:
C = 64,19 %	C = 64,49 %
H = 3,70 %	H = 3,65 %
N = 5,76 %	N = 5,99 %.

Der Körper ist mithin entstanden aus Phtalsäureanhydrid und Cyanessigester durch Austritt von einem Molekül Wasser. Er ist identisch mit dem von Müller[1]) beschriebenen Phtalylcyanessigester:



Die Identität wurde ferner bestätigt durch die Überführung in das Dihydrazon und mit Ammoniak in Phtalamid resp. Phtalimid.

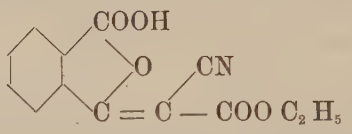
Trotz vieler Versuche wurde das von Müller gleichzeitig aufgefundene Isomere vom Sp. 144° nicht erhalten. Einmal wurde ein glänzend intensiv grünes Produkt erhalten, das beim Umkristallisieren gelblicher

[1]) Müller, Ann. de Chimie 1894, I. 479 ff.

wurde, doch schmolz auch dieses Produkt bei 190°. Die Analyse gab Zahlen, die auf den Phtalylcyanessigester stimmten.

Dagegen ergab das Filtrat von der Chloroformkristallisation beim Verdunsten stets einen Körper vom Sp. 114°—115°, der späterhin als symmetrischer Phtalyldicyanessigester erkannt wurde.

Der Phtalylcyanessigester geht nach Müller[1]) bei vierwöchentlichem Stehenlassen mit Sodalösung in *Benzoylcyanessigesterorthocarbonsäure:*



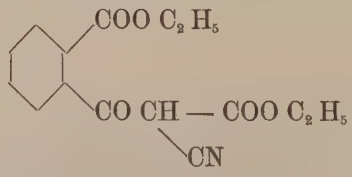
über. Ich habe versucht, den Phtalylcyanessigester mit methylalkoholischem Kali aufzuspalten, und dabei auch sofort und quantitativ diese Säure erhalten. Man verfährt folgendermassen:

Der Phtalylcyanessigester wird in der Kälte mit einem Überschuss von methylalkoholischem Kali (3 : 10) übergossen. Der Ester geht alsbald unter Wärmeentwicklung in Lösung. Man lässt einige Stunden stehen, kühlt die Lösung durch Eis ab und gibt unter Umrühren verdünnte Salzsäure im Überschuss hinzu. Die milchige Flüssigkeit scheidet beim Stehenlassen eine weisse Kristallmasse ab, welche abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert wird. Man erhält so weisse Nadeln vom Sp. 122°—123°. Ausbeute quantitativ.

Analyse: 0,1783 gr. Substanz gaben bei 13° t und 727 mm. Druck 9 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{13}H_{11}NO_5$	gef.
N = 5,36 %	N = 5,70 %.

Benzolylcyanessigorthocarbonsäurediäthylester.



Der Phtalylcyanessigester ist in absolutem Alkohol bei kurzem Kochen kaum löslich. Setzt man aber das Kochen längere Zeit fort, (ca. zwei Stunden lang bei 10 gr. Ester), so geht er allmählig in Lösung. Aus dieser Lösung kristallisiert auch bei starker Eiskühlung nichts mehr her-

[1]) Ibid. pag. 487.

aus. Man verdampft nun den Alkohol und erhält ein klares, farbloses Oel, das bei längerem Stehen fest wird. Man presst auf Thon ab und kristallisiert aus sehr verdünntem Alkohol um. Man erhält so beim freiwilligen Verdunstenlassen des Alkohols grosse, anscheinend monokline, farblose Tafeln oder Prismen vom Sp. 51° — 52°.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther und Chloroform leicht löslich. Eisessig zersetzt ihn unter Gelbfärbung.

Analyse: 0,2112 gr. Substanz gaben 0,4824 gr. CO_2 und 0,1015 gr. H_2O.

0,2017 gr. Substanz gaben bei 10° t. und 707 mm. Druck 9 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{15}H_{15}NO_5$	gef:
C = 62,27 %	C = 62,29 %
H = 5,19 %	H = 5,34 %
N = 4,84 %	N = 4,96 %.

Der Körper ist somit Benzoylcyanessigorthocarbonsäurediäthylester und wohl identisch mit dem von Müller[1]) nicht kristallisiert erhaltenen und nicht untersuchten Produkt aus Natriumäthylat und Phtalylcyanessigester durch Ausfällen mit verdünnter Säure.

Aufspaltung mit methylalkoholischem Kali.

Man verseift den Ester mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade. Die Verseifung tritt fast momentan ein. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und gibt in der Kälte verdünnte Salzsäure im Überschuss hinzu. Die milchige Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine weisse Kristallmasse ab, welche abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert wird. Man erhält so weisse Blättchen vom Sp. 123°.

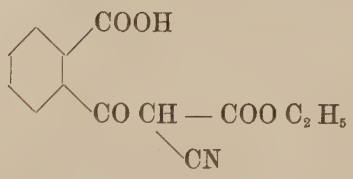
Analyse: 0,2313 gr. Substanz gaben 0,5055 gr. CO_2 und 0,0855 gr. H_2O.

0,2308 gr. Substanz gaben bei 9° t. und 724 mm. Druck 11,4 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{13}H_{11}NO_5$	gef.:
C = 59,77 %	C = 59,60 %
H = 4,21 %	H = 4,10 %
N = 5,39 %	N = 5,65 %.

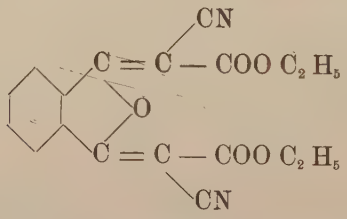
[1]) Müller, Ann. de Chimie 1894, I. 494.

Die Säure ist demnach Benzoylcyanessigorthocarbonsäure:

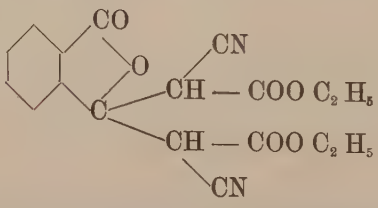


Es ist bemerkenswert, dass durch die Verseifung mit methylalkoholischem Kali bei kurzem und gelindem Erwärmen die zweite Estergruppe nicht angegriffen wird. Eine längere Einwirkung wurde nicht versucht, da Müller[1]) nachgewiesen hat, dass die Benzoylcyanessigorthocarbonsäure bei längerem Kochen mit Wasser in Phtalsäure und Cyanessigester zerfällt, welche Spaltung wohl auch hier bei längerer Dauer der Operation zu erwarten ist.

Symmetr. Phtalyldicyanessigester.



Müller[2]) hat durch Einwirkung von 4 Molekülen Natriumcyanessigester auf 1 Molekül Phtalylchlorid einen Phtalyldicyanessigester erhalten, für den er folgende Konstitution nachweist:



Ein Versuch, durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Cyanessigester mittelst Natriumacetat zu diesem letzteren Körper zu gelangen, lieferte vorwiegend symmetr. Phtalyldicyanessigester neben beträchtlichen Mengen Phtalylmonocyanessigester, nie aber den von Müller erhaltenen Körper.

---

[1]) Müller, Ann. de Chimie 1894, I. 490.
[2]) „ Ibid. pag. 499.

20 gr. Cyanessigester werden mit 12 gr. Phtalsäureanhydrid (2 Moleküle Ester auf 1 Molekül Anhydrid) und 10 gr. frisch geschmolzenem Natriumacetat mit 15 gr. Essigsäureanhydrid im Rundkolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erwärmt. Der Kolbeninhalt wird bald dunkelrot und besteht aus orangerot gefärbten Blättchen. Man lässt erkalten und schüttelt mit kaltem Wasser tüchtig durch. Die festen Klumpen werden abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos geworden ist. Man trocknet nun auf Thon, löst dann kalt in Benzol und saugt ab. Der als Nebenprodukt gebildete Phtalylmonocyanessigester bleibt auf dem Filter zurück. Das Benzol wird abgedampft, und der Rückstand zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so ein schneeweisses Produkt, das aus glänzenden Blättchen vom Sp. 114° — 115° besteht. 20 gr. Cyanessigester geben ca. 12 — 13 gr. reines Produkt.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol färbt er sich gelb, ebenso beim Aufbewahren in nicht ganz trockenem Zustande. Schmelzpunkt, sowie Löslichkeitsverhältnisse zeigten, dass ein anderer Dicyanessigester vorliegen musste, als der von Müller beschriebene; dass aber auch kein Isomeres vorlag, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: 0,1708 gr. Substanz gaben 0,4015 gr. CO_2 und 0,0665 gr. H_2O.

1. 0,2566 gr. Substanz gaben bei 15° t und 726 mm. Druck 19,4 ccm. Stickgas.

2. 0,2259 gr. Substanz gaben bei 12° t und 728 mm. Druck 16,4 ccm. Stickgas.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_{18}H_{14}N_2O_5$.

ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_5$	gef.:
C = 63,90 %	C = 64,11
H = 4,14 %	H = 4,26
N = 8,28 %	N = I. 8,35, II. 8,24 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoultschen Gefrierpunktsmethode: Lösungsmittel: Nitrobenzol.

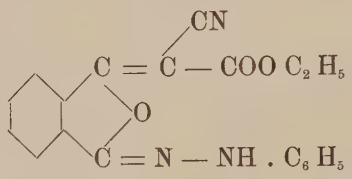
Angewandtes Lösungsmittel: 23,3432 gr.

	I.	II.
angew. Substanz	0,2914	0,4860
Depression	0,266°	0,485°
gef. Mol.-Gew.	332	335

ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_5$ = 338.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phtalyldicyanessigester.

Monohydrazon des Phtalylcyanessigesters.



Man gibt zu der Lösung von einem Molekül Phtalyldicyanessigester in Benzol ein Molekül Phenylhydrazin und erwärmt auf dem Wasserbade. Die Reaktion beginnt sofort, und die Flüssigkeit erstarrt zu einer gelben Masse. Man erwärmt noch einige Minuten und lässt dann erkalten. Das Produkt wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält so ein schneeweisses, kristallinisches Pulver vom Sp. 158°—159°.

Unter dem Mikroskop erkennt man feine, filzige Nadeln. Das Hydrazon ist unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, nur sehr schwer in heissem Wasser.

Analyse: I. 0,2235 gr. Substanz gaben 0,5269 gr. CO_2 und 0,1040 gr. H_2O.

II. 0,1670 gr. Substanz gaben 0,3973 gr. CO_2 und 0,0795 gr. H_2O.
0,2047 gr. Substanz gaben bei 12° t und 728 mm. Druck 22,8 ccm. Stickgas.

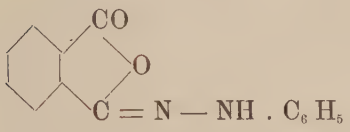
Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_{19}H_{15}N_3O_3$.

ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_3$	gef.: I.	II.
C = 64,57 %	C = 64,29	64,41 %
H = 4,93 %	H = 5,16	5,14 %
N = 12,61 %	N = 12,65	—

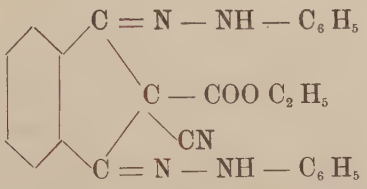
Es entsprechen diese Zahlen dem Hydrazon des Phtalylmonocyanessigesters. Es ist mithin bei dieser Reaktion ein Cyanessigesterrest abgespalten worden.

Ein Überschuss von Phenylhydrazin ergibt bei vollkommen gleichen Bedingungen den nämlichen Körper.

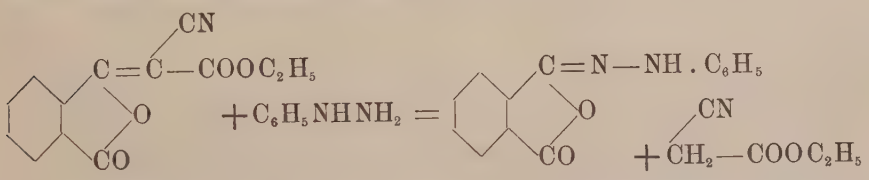
Phtalylphenylhydrazon.



Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phtalylcyanessigester in Benzollösung bei Wasserbadtemperatur hat Müller[1]) folgendes Dihydrazon dargestellt:



Da nun bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phtalyldicyanessigester ein Cyanessigesterrest abgespalten wird, so war zu erwarten, dass man unter geeigneten Bedingungen auch aus dem Monophtalylcyanessigester den Cyanessigesterrest abspalten könnte. Es geschieht dies thatsächlich auch, wenn man die alkoholische Lösung von Phenylhydrazin (1 Mol.) mit Phtalylmonocyanessigester (1 Mol.) mehrere Stunden über freiem Feuer kocht. Man erhält beim Erkalten gelbe Prismen vom Sp. 178°—179°, die sich als identisch erweisen mit dem von Pickel[2]) und Hötte[3]) beschriebenen Phtalylphenylhydrazon:



Es zeigt alle von den beiden Autoren angegebenen Eigenschaften.

Analyse: I. 0,1889 gr. Substanz gaben 0,4894 gr. CO_2 und 0,0737 gr. H_2O.

II. 0,1760 gr. Substanz gaben 0,4540 gr. CO_2 und 0,0711 gr. H_2O.

0,2041 gr. Substanz gaben bei 18° t und 719 mm. Druck 22,3 ccm. Stickgas.

---

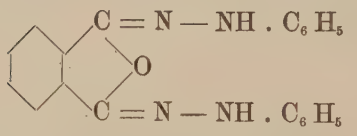
[1]) Müller, Ann. de Chimie 1894, I. 483.

[2]) Pickel, Ann. 232, 232.

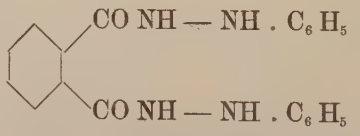
[3]) Hötte, J. f. pr. Ch. 1887, 35, 269.

ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	gef.: I.	II.
C = 70,59 %	C = 70,66 %	70,35 %
H = 4,20 %	H = 4,35 %	4,49 %
N = 11,76 %	N = 11,92 %	—

Phtalyldiphenylhydrazon.



Kocht man Phtalyldicyanessigester (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (2 Mol.) in absolutem Alkohol, oder 96 % Alkohol, oder Xylollösung 3 bis 4 Stunden lang über freier Flamme, so erhält man beim Abkühlen der tiefgelbgefärbten Lösungen tieforangegefärbte Prismen vom Sp. 208°. Dieselben werden aus Eisessig umkristallisiert. Sie sind im Vergleich zu Höttes Hydrazid [1])



unlöslich in Kali oder Natronlauge. Sie geben die Bülowsche Farbenreaktion mit conc. Schwefelsäure und Eisenchlorid. Das Diphenylhydrazon ist unlöslich in Wasser, schwer in Eisessig, leichter löslich in Alkohol, kaum in Äther.

Analyse: 0,1704 gr. Substanz gaben 0,4569 gr. CO_2 und 0,0791 gr. H_2O.

0,1786 gr. Substanz gaben bei 20° t und 716 mm. Druck 28,4 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{20}H_{16}N_4O$	gef.:
C = 73,17 %	C = 73,12 %
H = 4,88 %	H = 5,15 %
N = 17,07 %	N = 17,11 %

Einige vorläufige Versuche, dieses Dihydrazon in das Hydrazid Höttes überzuführen, sind mir misslungen; doch werde ich nicht verfehlen, auch in dieser Hinsicht genauere Untersuchungen vorzunehmen.

[1]) Hötte, J. f. pr. Ch. 35, 283.

Einwirkung von Wasser auf den Phtalyldicyanessigester.

Kocht man den Phtalyldicyanessigester längere Zeit mit Wasser, so schmilzt er zunächst und geht alsdann mit gelbroter Farbe in Lösung. Bei 10 gr. Ester kocht man ungefähr 3 Stunden. Man gibt nun etwas Tierkohle hinzu, kocht noch eine Viertelstunde auf, filtriert dann und dampft auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt ein zähes, rotes Öl, das auch bei längerem Stehenlassen nicht erstarrt. Man löst daher kalt in verdünntem Ammoniak, filtriert von wenig Flocken ab und gibt unter Eiskühlung und Umrühren vorsichtig verdünnte Salzsäure im Überschuss hinzu. Es fällt ein weissrötlicher Körper aus, welcher nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in weissen Blättchen oder Nädelchen erhalten wird. Sp. 125°—126°.

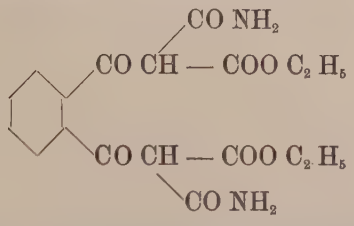
Der Körper löst sich sehr schwer in Aether, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, schwerer in Nitrobenzol oder Eisessig. Er löst sich ferner sowohl in Alkalien, als auch in Säuren. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett. Mit alkalischer Diazobenzolsulfosäurelösung kuppelt er mit intensiv roter Farbe.

Analyse: 0,2128 gr. Substanz gaben 0,4290 gr. CO_2 und 0,0998 gr. H_2O.

0,2016 gr. Substanz gaben bei 17,5° t. und 720 mm. Druck 13,60 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_8$	gef.:
C = 55,10 %	C = 54,93 %
H = 5,13 %	H = 5,21 %
N = 7,14 %	N = 7,34 %

Der Phtalyldicyanessigester hat also 3 Moleküle Wasser aufgenommen:



Der Körper löst sich leicht in Alkalien und Säuren, ohne jedoch mit letzteren Salze zu bilden. Viertelstündiges Kochen mit Soda oder Salzsäure verändert ihn nicht.

Einwirkung von wässerigem Kali auf den Phtalyldicyanessigester.

Körper $C_{12} H_{10} N_2 O_3$.

10 gr. Phtalyldicyanessigester wurden mit 50 gr. wässeriger Kalilauge (3 : 10) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ester geht sofort mit gelbroter Farbe in Lösung. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, stellt in Eis und gibt verdünnte Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Es entweicht viel Kohlensäure, während ein gelbbraunes Pulver sich abscheidet. Nach einigem Stehenlassen wird abgesaugt. Das Pulver ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Eisessig unlöslich und wurde daher zur Reinigung wiederholt mit Aether, Alkohol, Aceton und Essigaether gewaschen. Es bildet dann ein graugelbes Pulver vom Sp. 240°—241°. Ausbeute ca. 5 gr. In Eisessig ist der Körper leicht löslich, ebenso in Soda und Ammoniak. Verdünnte Säuren fällen aus alkalischer Lösung in der Kälte den Körper unverändert heraus.

Analyse: 0,2109 gr. Substanz gaben 0,4852 gr. CO_2 und 0,0804 gr. H_2O.

0,2217 gr. Substanz gaben bei 8° t. und 730 mm. Druck 23,6 ccm. Stickgas.

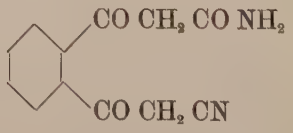
Daraus berechnet sich die Formel $C_{12} H_{10} N_2 O_3$.

ber. für $C_{12} H_{10} N_2 O_3$	gef.:
C = 62,60 %	C = 62,74 %
H = 4,35 %	H = 4,23 %
N = 12,09 %	N = 12,34 %

Der Körper ist mithin aus dem Phtalyldicyanessigester entstanden durch Aufnahme von 4 Molekülen Wasser und Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure und 2 Molekülen Alkohol nach der Gleichung:

$$C_{18} H_{14} N_2 O_5 + 4 H_2O = C_{12} H_{10} N_2 O_3 + 2 CO_2 + 2 C_2 H_6 O.$$

Seine Strukturformel ist wahrscheinlich folgende:



Phenylhydrazon des Körpers $C_{12} H_{10} N_2 O_3$.

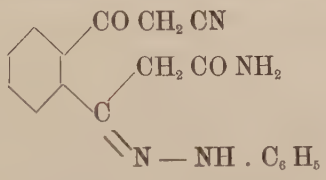
Das Amid wird mit Methylalkohol übergossen und mit Phenylhydrazin bis zur Lösung versetzt. Beim Stehenlassen, schneller bei ge-

lindem Erwärmen (bei längerem und stärkerem Erwärmen verschmiert der Körper und färbt sich dunkelrot) fällt das Phenylhydrazon in Form glänzender, weisser Blättchen aus. Man saugt ab und wäscht mit Methylalkohol und wenig Aether nach. Das Hydrazon färbt sich beim Liegen an der Luft braunrot. Sp. 178° unter roter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, Aceton, Essigaether, Chloroform, sehr leicht löslich in Essigsäure.

Analyse: 0,2118 gr. Substanz gaben bei 11° t. und 719 mm. Druck 33,8 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{18} H_{16} N_4 O_2$	gef.:
N = 17,50 %	N = 17,53 %

Es hat sich also ein einfaches Phenylhydrazon gebildet:



Chlorhydrat des Körpers $C_{12} H_{10} N_2 O_3$.

Löst man den Körper $C_{12} H_{10} N_2 O_3$ in Soda, und versetzt die Lösung in der Wärme mit verdünnter Salzsäure, so fällt ein gelblicher Niederschlag, der aus derben, prismatischen Kristallen besteht. Beim Erhitzen im Röhrchen werden dieselben bei 230° schwarz und sind bei 260° noch nicht geschmolzen. Der Körper löst sich in Soda, Wasser zersetzt ihn in Salzsäure und Amid. Einmal gefällt, löst sich das Chlorhydrat nur sehr schwer wieder in Salzsäure. Aus dieser Lösung kristallisiert er dann in besonders derben, grossen Kristallen. Er ist besonders beständig gegen Natronlauge, die ihn selbst nach 6stündigem Kochen blos auflöst, natürlich unter Bildung des Amides.

Analyse: 0,1837 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,3650 gr. CO_2 und 0,0693 gr. H_2O.

0,2226 gr. Substanz gaben bei 10° t. und 728 mm. Druck 20,20 ccm. Stickgas.

Chlorbestimmung nach Carius: 0,2525 gr. Substanz gaben 0,1380 AgCl.

ber. für $C_{12} H_{10} N_2 O_3 . H Cl$	gef.:
C = 54,19 %	C = 54,18 %
H = 4,12 %	H = 4,19 %
N = 10,50 %	N = 10,70 %
Cl = 13,32 %	Cl = 13,49 %

Das nämliche Chlorhydrat bekommt man auch direkt, wenn man nach dem Kochen des Phtalyldicyanessigesters mit Kalilauge sofort in der Wärme verdünnte Salzsäure zusetzt.

Sulfat des Körpers $C_{22} H_{10} N_2 O_3$.

Das Amid $C_{12} H_{10} N_2 O_3$ wird in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Erkalten kristallisiert das schwefelsaure Amid in Form von feinen, schwach gelblichen Nadeln aus. Sie werden abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Sie schmelzen bei 260° noch nicht.

Analyse: 0,2226 gr. Substanz gaben bei 10° t. und 728 mm. Druck 20,20 ccm. Stickgas.

Schwefelbestimmung nach Carius: 0,2360 gr. Substanz gaben 0,0998 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,0137 gr. Schwefel.

ber. für $C_{24} H_{22} N_4 O_{10} S$	gef.:
N = 10,03 %	N = 10,33 %
S = 5,73 %	S = 5,80 %

Kocht man das Amid mit konzentrierter oder fast konzentrierter Schwefelsäure, so löst es sich mit roter Farbe auf.

Nitrat des Körpers $C_{12} H_{10} N_2 O_3$.

Das Amid wird in Soda gelöst und in der Siedehitze mit verdünnter Salpetersäure übersättigt. Beim Erkalten kristallisiert das Nitrat in Form von feinen blassgelben Nadeln aus.

Analyse: 0,1611 gr. Substanz gaben bei 16° t und 720 mm Druck 21,0 ccm Stickgas.

ber. für $C_{12} H_{10} N_2 O_3 . HNO_3$	gef.:
N = 14,34 %	N = 14,38 %

Kocht man das Amid längere Zeit mit Salpetersäure, so entweicht Kohlensäure; allmählig findet Lösung statt und bald fällt ein gelbes Pulver aus, das bei 285° noch nicht geschmolzen ist. Eine Reinigung dieses Körpers gelang nicht.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf den Phtalyldicyanessigester.

Der Phtalyldicyanessigester wird mit der ungefähr 10fachen Menge methylalkoholischem Kali (3 : 10) übergossen. Der Ester geht alsbald mit gelbroter Farbe in Lösung. Man erwärmt etwa 3/4 Stunden auf dem Wasserbade, bis sich ein gelbes Salz niederschlägt und die Flüssigkeit

stark zu stossen beginnt. Nun lässt man erkalten, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und gibt langsam verdünnte Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit milchig getrübt ist und sauer reagiert. Beim Ansäuern entweicht stürmisch Kohlensäure. Das gebildete Produkt schied sich oft in öligen Klumpen ab. Man erwärmt in jedem Falle auf dem Wasserbade noch 1/2 Stunde, wobei die Klumpen allmählig fest werden und sich die neue Säure als weissgraues Pulver abscheidet. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen. Man erhält so aus 10 gr. Phtalyldicyanessigester ca. 5 gr. Rohprodukt.

Der Körper ist in Wasser, Benzol, Alkohol, Chloroform und Äther sehr schwer löslich. In Essigäther ist er leichter löslich, man erhält ihn daraus in mikroskopischen, weissen, kristallinischen Körnern vom Sp. 161° bis 163°. Die Schmelze ist rotbraun.

Chlorbaryum fällt aus der ammoniakalischen Lösung nicht.

Analyse: I. 0,1811 gr. Substanz gaben 0,4134 gr. CO_2 und 0,0664 gr. H_2O.
0,1314 gr. Substanz gaben bei 12° t und 717 mm Druck 12,3 ccm Stickgas.
II. 0,1913 gr. Substanz gaben 0,4350 gr. CO_2 und 0,0653 gr. H_2O.
0,1410 gr. Substanz gaben bei 10° t und 730 mm Druck 13,0 ccm Stickgas.

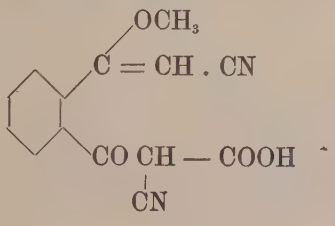
Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_{14} H_{10} N_2 O_4$.

ber. für $C_{14} H_{10} N_2 O_4$	gef.:	
C = 62,22 %	I. C = 62,25 %	II. C = 62,01 %
H = 3,70 %	H = 3,95 %	H = 3,79 %
N = 10,37 %	N = 10,47 %	N = 10,60 %

Der Körper muss mithin aus dem Phtalyldicyanessigester entstanden sein durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser und Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure und zwei Molekülen Alkohol und unter Eintritt einer Oxymethylgruppe nach der Gleichung:

$$C_{18} H_{14} N_2 O_5 + CH_3 OH + 2 H_2 O =$$
$$C_{14} H_{10} N_2 O_4 + CO_2 + 2 C_2 H_6 O.$$

Seine wahrscheinliche Strukturformel lautet also:



Um die Basicität dieser Säure zu bestimmen, wurde versucht, die Säure mit Congo als Indikator zu titrieren, um eventuell saure Wasserstoffatome der Methylengruppen charakterisieren zu können, es ist mir dies jedoch nicht gelungen. Die Säure zeigte sich, sowohl mit Congo als auch mit Phenolphtaleïn titriert, als zweibasisch. Zur Titration wurde die Säure in Aceton gelöst und so stark mit Wasser verdünnt, dass eben noch keine Ausscheidung der Säure stattfand.

Titration mit Congo.

0,1194 gr. Substanz neutralisierten 8,85 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali.

ber.: 8,84 ccm für zweibasische Säure.

Titration mit Phenolphtaleïn.

0,1603 gr. Substanz neutralisierten 11,85 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali.

ber.: 11,87 ccm für zweibasische Säure.

Einwirkung von aethylalkoholischem Kali auf den Phtalyldicyanessigester.

Da bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf den Phtalyldicyanessigester der Methylalkohol mit in Reaktion getreten war, wurde der entsprechende Versuch auch mit aethylalkoholischem Kali gemacht.

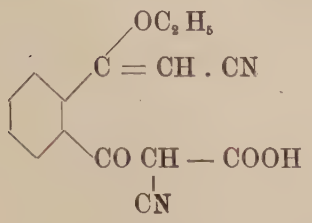
10 gr. Phtalyldicyanessigester wurden mit einem grossen Überschuss von frisch bereitetem aethylalkoholischem Kali (3 : 10) auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt. Der Ester geht sofort mit gelbroter Farbe in Lösung. Nach dem Erkalten und einstündigem Stehenlassen hatte sich eine gelbe Kristallmasse abgeschieden. Man verdünnt nun bis zur Lösung, dampft den Alkohol zum grössten Teile ab und gibt nach dem Erkalten und nochmaligen Verdünnen verdünnte Salzsäure in geringem Überschuss hinzu. Unter starker Kohlensäureentwicklung fallen braune, schmierige Klumpen aus. Man filtriert und kristallisiert aus Eisessig um. Nach dreimaligem Umkristallisieren erhält man so schneeweisse, kurze, prismatische Blättchen vom Sp. 134°—135°.

Die neue Säure ist schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser. Ausbeute ca. 4 gr. aus 10 gr. Ester.

Analyse: 0,1851 gr. Substanz gaben 0,4315 gr. CO_2 und 0,0710 gr. H_2O.
0,2061 gr. Substanz gaben bei 11° t und 732 mm Druck 18 ccm Stickgas.

ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_4$	gef.:
C = 63,39 %	C = 63,57 %
H = 4,22 %	H = 4,26 %
N = 9,85 %	N = 10,02 %

Es hat also ein Aethylalkohol mitreagiert unter Bildung dieses Körpers:



Die vorige Säure und diese Säure werde ich der Kürze halber kurz mit „Methylsäure“ und „Aethylsäure“ bezeichnen.

Molekulargewichtsbestimmung der „Aethylsäure“.

Methode der Gefrierpunkterniedrigung.

Lösungsmittel: Nitrobenzol.

Angew. Lösungsmittel 17,2778 gr.

I. angew. Substanz 0,1636 gr., gef. Depression 0,255°

II. angew. Substanz 0,3502 gr., gef. Depression 0,525°

ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_4$	gef.:
Mol. Gew. = 284	I. = 262, II. = 272

Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf die „Methylsäure“.

Kocht man den Körper $C_{14}H_{10}N_2O_4$ mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) längere Zeit über freiem Feuer am Rückflusskühler, so geht er unter starker Kohlensäureentwicklung allmählig in Lösung. Nach ca. $^3/_4$ Stunden (bei 10 gr. angewandter Substanz) beginnt sich plötzlich ein weisses Pulver abzuscheiden. Man hört nun mit dem Erwärmen auf, lässt einige Zeit stehen, wodurch eine flockige Zunahme der Abscheidung stattfindet, saugt dann ab und wäscht mit Wasser aus.

Bequemer gelangt man zu dem neuen Körper, indem man bei der Behandlung des Phtalyldicyanessigesters mit methylalkoholischem Kali nach dem Ansäuern in dem nämlichen Kolben auf dem Wasserbade weiter erwärmt. Unter stetigem Entwickeln von Kohlensäure geht die anfangs ausgeschiedene „Methylsäure“ in Lösung, und nach etwa 3 stündigem Kochen (bei 10 gr. Ester) beginnt die Flüssigkeit abzuscheiden. Man lässt erkalten, saugt die flockige gelbliche Masse ab und wäscht mit Wasser nach. Aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper in weissen, mikroskopischen Nadeln. Bei mehrmaligem Umkristallisieren, namentlich aus Aceton durch Ausfällen mit Wasser, erhält man weisse, silberglänzende Blättchen vom Sp. 237°—238° unter Rotfärbung.

Ausbeute kaum 0,8 gr. aus 20 gr. Phtalyldicyanessigester.

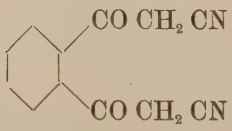
Durch Behandeln der „Aethylsäure“ auf die nämliche Art wie die „Methylsäure“ erhält man den nämlichen Körper. Derselbe ist unlöslich in Wasser, Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, unlöslich ferner in kalter Soda und Ammoniak. Methylalkoholisches Kali löst sofort, doch fällt beim Verdünnen und Ansäuern nichts mehr heraus.

Analyse: 0,1450 gr. Substanz gaben 0,3601 gr. CO_2 und 0,0521 gr. H_2O.

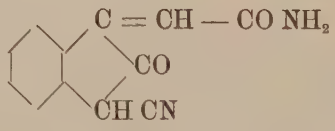
0,1272 gr. Substanz gaben bei 8° t und 705 mm. Druck 15,3 ccm. Stickgas.

ber. für $C_{12} H_8 N_2 O_2$	gef.:
C = 67,92%	C = 67,73%
H = 3,77%	H = 3,99%
N = 13,20%	N = 13,47%

Seiner Entstehung nach muss dieser Körper also diese Strukturformel haben:

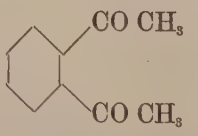


doch ist er nach im theoretischen Teil erörterten Gründen wahrscheinlicher so konstituiert:



Alle Versuche, aus diesem Körper zu einem stickstofffreien Derivat zu gelangen, blieben erfolglos. Auch die Überführung des Nitrils in das Halbamid von pag. 56 gelang nicht.

Ein Versuch, aus diesem Körper einen Imidoäther und daraus durch Zersetzung einen stickstofffreien Körper, eventuell das o. Diacetylbenzol:

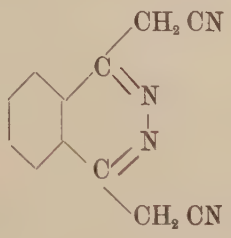


selbst zu erhalten, führten ein einziges Mal zu ganz geringen Mengen eines stickstofffreien, weissen, in Soda unlöslichen Körpers vom Sp. 115°. Derselbe scheint identisch zu sein mit einem weiter unten beschriebenen, aus Phtalyldicyanessigester mit conc. Salzsäure erhaltenen Produkte vom Sp. 115°—116°.

Der Körper gab ferner trotz zahlreicher Versuche kein Phenylhydrazon. Er kristallisierte stets unverändert heraus.

Mit alkalischer Diazobenzolsulfosäure gibt er die für Acetessigesterreste charakteristische Kupplung unter Rotfärbung.

Ein Versuch, den Körper mit Hydrazin in folgenden Ring überzuführen:



gelang nicht.

Molekulargewichtsbestimmung des Körpers $C_{12} H_8 N_2 O_2$.

Methode der Gefrierpunktserniedrigung. Lösungsmittel: Nitrobenzol.

Angew. Lösungsmittel 18,6512 gr.
Angew. Substanz 0,1013 gr.
Gef. Depression 0,19°.
Gef. Mol. Gew. 202, ber.: 212.

Da aber bei dieser Bestimmung der Körper zum Teil schon auskristallisiert war, bevor der Gefrierpunkt des Nitrobenzols erreicht war, so wurde zur Kontrolle eine Bestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung vorgenommen.

Lösungsmittel: Aceton.

	I.	II.
Ang. Substanz	0,2271 gr.	0,4782 gr.
Ang. Lösungsmittel	24,90 gr.	24,90 gr.
Gef. Erhöhung	0,07°	0,175°
Gef. Mol. Gew.	182	183

ber. Mol. Gew. 212.

Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf den Phtalyldicyanessigester.

Kocht man den Phtalyldicyanessigester mit Salzsäure (2 : 3) 3 Stunden lang (bei 5 gr. angewandter Substanz), so geht er allmählig mit gelbroter Farbe in Lösung. Man lässt erkalten, verdünnt stark mit Wasser, filtriert von etwaigen harzigen Produkten ab und äthert das Filtrat mehreremale aus. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt eine gelbe

Masse oder ein gelbliches Öl, welches nach dem Behandeln mit Tierkohle aus verdünntem Alkohol in graubraunen Blättchen oder körnigen Kristallen vom Sp. 215°—217° (unter Zersetzung) erhalten wird. Ausbeute kaum 1 gr. aus 10 gr. Ester.

Der neue Körper löst sich leicht in Ammoniak und Soda, ist unlöslich in Aceton, Benzol, leicht löslich in Eisessig, aus welchem er bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser in glänzenden weissen Blättchen erhalten wird. Er entfärbt alkalische Permanganatlösung nicht sofort. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaurote, an Acetessigester erinnernde Farbenreaktion.

Analyse: 0,1692 gr. Substanz gaben 0,3679 gr. CO_2 und 0,0680 gr. H_2O.

II. 0,1825 gr. Substanz gaben 0,3980 gr. CO_2 und 0,0752 gr. H_2O.

0,1466 gr. Substanz gaben bei 14° t und 719 mm. Druck 6,5 ccm. Stickgas.

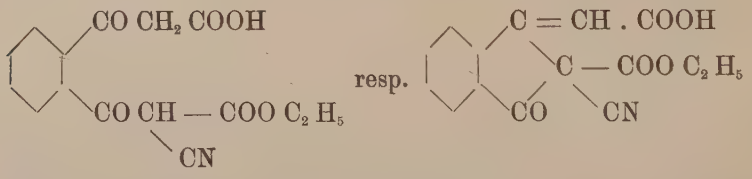
Daraus berechnet sich die Formel: $C_{15}H_{13}NO_6$.

ber. für $C_{15}H_{13}NO_6$	gef.	
C = 59,40 %	I. C = 59,29 %	II. C = 59,47 %
H = 4,29 %	H = 4,46 %	H = 4,57 %
N = 4,81 %	N = 4,93 %	—

Der neue Körper ist also aus dem Phtalyldicyanessigester entstanden durch Aufnahme von 4 Molekülen Wasser und Abspaltung von Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak:

$$C_{18}H_{14}N_2O_5 + 4\,H_2O = C_{15}H_{13}NO_6 + CO_2 + C_2H_6O + NH_3.$$

Es hat mithin eine halbseitige Verseifung unter Abspaltung der einen Cyangruppe stattgefunden, also vielleicht:



Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Baryumacetat nach kurzer Zeit schon in der Kälte einen weissen, kristallinischen Niederschlag. Calciumacetat fällt erst nach längerer Zeit. Beide Reaktionen treten beim Erwärmen sofort ein.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf den Phtalyldicyanessigester.

Bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf den in absolutem Alkohol suspendierten Körper $C_{12}H_8N_2O_2$ wurde, wie oben bemerkt, in

ganz minimaler Ausbeute ein stickstofffreier Körper vom Sp. 115° erhalten.

Ich habe nun versucht, zu diesem nämlichen Körper zu gelangen, indem ich direkt auf den in absolutem und verdünntem Alkohol suspendierten Phtalyldicyanessigester gasförmige Salzsäure einleitete.

10 gr. Phtalyldicyanessigester wurden mit ca. 60 gr. absolutem Alkohol übergossen und in das Gemisch 6 Stunden lang auf dem Wasserbade Salzsäure eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich schwach rot und lässt nach dem Erkalten (teilweise schon in der Wärme gegen das Ende des Einleitens) weisse Flocken fallen. Man verdünnt, ohne zu filtrieren, mit Wasser und ätherт die milchige, von harzigen Produkten durchsetzte Flüssigkeit aus.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade verdampft, wobei sich ein gelbbraunes, zähes Öl abscheidet. Man decantiert und übergiesst das Öl mit Äther; beim Digerieren wird es flockig fest. Nach dem Absaugen und Auswaschen bildet es ein rötliches Pulver. Es löst sich in kalter Soda nicht, beim Erwärmen wird es zunächst gelb und geht dann mit intensiv orangeroter Farbe in Lösung. Verdünnte Mineralsäuren fällen eine eigelbe Säure aus. Die nämliche Reaktion zeigt der Körper mit Ammoniak.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Äther, leichter in Alkohol, aus dem er in glänzenden, feinen Nadeln vom Sp. 137°—138° auskristallisiert.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nur schwach blauviolett gefärbt

Analyse: 0,1930 gr. Substanz gaben 0,4075 gr. CO_2 und 0,0840 gr. H_2O.
0,1978 gr. Substanz gaben bei 13° t und 712 mm Druck 6,7 ccm Stickgas.

Daraus berechnet sich die Formel: $C_{18}H_{17}NO_8$

ber. für $C_{18}H_{17}NO_8$	gef.:
C = 57,60 %	C = 57,58 %
H = 4,53 %	H = 4,83 %
N = 3,74 %	N = 3,74 %

Seine mögliche Bildungsgleichung ist folgende:

$$C_{18}H_{14}N_2O_5 + 3\,H_2O = C_{18}H_{17}NO_8 + NH_3$$

Eine Konstitutionsformel für diesen Körper aufzustellen ist mir nicht gelungen.

Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieb wenig zähes Öl, das nur sehr langsam weisse Kristalle abschied. Nach mehrmaligem Behandeln mit Tierkohle wurde es aus Alkohol in Form von derben, weissen Prismen erhalten.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blaurot. Die aus 20 gr. Phtalyldicyanessigester erhaltene Menge reichte nicht zu einer Analyse.

Da die bei der obigem Reaktion erhaltenen Produkte immer noch stickstoffhaltig waren, wurde die Reaktion folgendermassen modifiziert:

10 gr. Phtalyldicyanessigester wurden mit absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung 6 Stunden lang gasförmige Salzsäure auf dem Wasserbade eingeleitet. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol auf dem Wasser abgedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl übergiesst man mit concentrierter Salzsäure und kocht über freier Flamme unter jeweiligem Zusatz von conc. Salzsäure so lange, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und das Öl sich fast gänzlich aufgelöst hat. Man giesst nun die stark gelbgefärbte Lösung in viel kaltes Wasser, saugt die nach einiger Zeit ausgefällte gelbe Säure ab und wäscht mit Wasser aus. Zur Reinigung wurde der Körper in Soda gelöst und mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Man erhält so ca. 3 gr. Rohsäure.

Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhielt ich die Säure in glänzenden, weissen Blättchen vom Sp. 215—217°.

Sie zeigte alle Eigenschaften der oben beschriebenen Säure $C_{15}H_{13}NO_6$, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse: 0,1030 gr. Substanz gaben 0,2240 gr. CO_2 und 0,0412 gr. H_2O

ber. für $C_{15}H_{13}NO_6$	gef.:
C = 59,40 %	C = 59,31 %
H = 4,29 %	H = 4,44 %

Der Körper war also immer noch stickstoffhaltig. Es wurde daher schliesslich folgendes Verfahren angewandt:

20 gr. Phtalyldicyanessigester wurden mit viel concentrierter Salzsäure mehrere Male in einer Kasserole über freiem Feuer eingeengt, bis tiefgelbe Lösung stattfindet und keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist. Man filtriert von etwaigem Harz durch Glaswolle ab, verdünnt stark mit Wasser und äthert aus. Der Äther lässt alsbald einen Teil der Säure $C_{15}H_{13}NO_6$ fallen; durch Verdampfen erhält man etwas mehr.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wird eingedampft. Es hinterbleibt viel Chlorammonium und ein gelber Sirup, der mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Nach dem Verdampfen desselben bringt man den Sirup durch Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren. Man kristallisiert aus verdünntem Alkohol um und erhält so glänzende, weisse Blättchen vom Sp. 115°—116°.

Ausbeute ca. 1,5 gr. aus 20 gr. Phtalyldicyanessigester.

Dieser Körper ist nun stickstofffrei, unlöslich in kaltem Ammoniak und kalter Soda, löslich in heissem Wasser, ebenso in Eisessig und Benzol, woraus er auf Zusatz von Ligroin in farblosen, kurzen Prismen herauskommt. Der Körper entfärbt alkalische Permanganatlösung nicht. Er gibt ferner die für Acetessigester charakteristische Reaktion nicht mehr. Kocht man den Körper mit Phenylhydrazin im Überschuss und gibt dann Essigsäure zu, so fällt der unveränderte Körper wieder heraus.

Analyse: I. 0,2350 gr. Substanz gaben 0,5318 gr. CO_2 und 0,1160 gr. H_2O.
II. 0,1882 gr. Substanz gaben 0,4260 gr. CO_2 und 0,0980 gr. H_2O.
III. 0,2478 gr. Substanz gaben 0,5598 gr. CO_2 und 0,1285 gr. Wasser.

Daraus berechnet sich die Formel: $C_{15} H_{16} O_6$.

ber. für $C_{15} H_{16} O_6$	gef.:		
C = 61,64 %	I. 61,71	II. 61,73	III. 61,61 %
H = 5,48 %	5,48	5,78	5,76 %

Der Umstand, dass statt des erwarteten o. Diacetylbenzols ein sauerstoffreicherer Körper entstanden war, liess auf anderweitige Kondensation und Polymerisation schliessen. In der That bestätigte denn auch eine in Nitrobenzol als Lösungsmittel vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung, dass der Körper aus mindestens zwei Esterresten zusammengesetzt sein muss.

Molekulargewichtsbestimmung.
Methode der Gefrierpunktserniedrigung.
Lösungsmittel: Nitrobenzol.

Angew. Lösungsmittel	26,049 gr.	
Angew. Substanz	I. 0,2502 gr.	II. 0,4901 gr.
Gef. Depression	0,235°	0,46°
Gef. Mol. Gewicht	288,9	289

ber. für $C_{15} H_{16} O_6$, Mol. Gew. = 292.

Die Konstitution dieses Körpers aufzuklären ist mir nicht gelungen.

Körper $C_{22} H_{17} N_3 O_6$.

Aus den roten Filtraten von der Darstellung des Phtalylmonocyanessigesters und des Phtalyldicyanessigesters lässt sich durch Ausfällen mit verdünnten Mineralsäuren in beträchtlicher Menge eine eigentümliche Säure abscheiden.

Als ausschliessliches Produkt kann dieser Körper folgendermassen dargestellt werden:

20 gr. Cyanessigester, 15 gr. Essigsäureanhydrid, 12 gr. frisch geschmolzenes Natriumacetat werden 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse färbt sich alsbald dunkelrot, mit Barytwasser kann das Entweichen von Kohlensäure nachgewiesen werden, und nach dem Erkalten erhält man eine rote, feste Masse, die sich vollkommen in Wasser löst. Man versetzt die dunkelrote Lösung mit einem Überschuss von verdünnter Salzsäure, bis die rote Farbe in hellbraun umschlägt. Alsbald fällt nun ein dicker, flockiger, gelb bis violett gefärbter Körper aus, der mit intensiv gelb gefärbten Kristallen durchmengt ist. Man kann die beiden Körper durch Behandeln mit Essigäther von einander trennen, die violette Säure geht in das Lösungsmittel, die gelbe nicht.

Die gelbe Säure ist ein Gemisch von Phtalsäure mit geringen Beimengungen eines gelben, sauren Körpers, der in zu näherer Untersuchung nötiger Menge nicht erhalten werden konnte.

Die violette Säure wird aus einem Gemisch von Essigäther und Epichlorhydrin umkristallisiert, dann mit Äther gewaschen und bildet so weingelbe, glänzende Blättchen, die bei 280°—281° zu einem schwarzen Theer zusammenschmelzen. Schon von 185° an färbt sich der Körper dunkel.

Er ist in heissem Wasser und Alkohol unter Zersetzung und Rotfärbung löslich. Unlöslich in Chloroform, leichter in warmem Nitrobenzol, ebenso in Eisessig, schwer in Essigäther.

Analyse: I. 0,1687 gr. Substanz gaben bei 12° t. und 723 mm. Druck 15,2 ccm. Stickgas.

II. 0,1863 gr. Substanz gaben bei 10° t. und 699 mm. Druck 17,2 ccm. Stickgas.

I. 0,1832 gr. Substanz gaben 0,4253 gr. CO_2 und 0,0721 gr. H_2O.

II. 0,1616 gr. Substanz gaben 0,3740 gr. CO_2 und 0,0614 gr. H_2O.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als wahrscheinliche Formel: $C_{22}H_{17}N_3O_6$.

ber. für $C_{22}H_{17}N_3O_6$	gef.:	
	I.	II.
C = 63,00 %	C = 63,31 %	C = 63,11 %
H = 4;06 %	H = 4,06 %	H = 4,22 %
N = 10,02 %	N = 10,16 %	N = 10,10 %

Die Säure löst sich in Ammoniak und Alkalien mit intensiv roter Farbe. Die ammoniakalische Lösung wird beim Stehenlassen, rascher beim Erwärmen, gelb und lässt eine voluminöse, gallertartige, orangegelbe Masse fallen, die abgesaugt und getrocknet ein intensiv gelbes

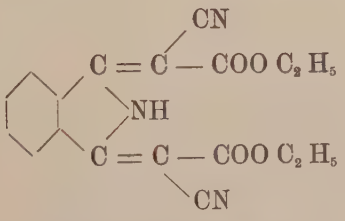
Pulver bildet. Dasselbe kann teilweise aus Aceton oder Wasser und Eisessig umkristallisiert werden und bildet dann feine, orangegelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 285° noch nicht schmelzen. Die Analyse ergab keinen sicheren Zusammenhang mit dem ursprünglichen Körper. Die Zahlen stimmen annähernd auf eine Aufnahme von Ammoniak.

Die ursprüngliche Lösung des roten Filtrates (s. o.) gibt mit Bromwasser eine eigentümliche Reaktion. Gibt man nämlich vorsichtig Bromwasser hinzu, so wird die Lösung plötzlich milchig schneeweiss; lässt man diese Lösung stehen, so färbt sie sich plötzlich wieder rot, ein weiterer Tropfen Bromwasser entfärbt aber wieder sofort. Der Farbenwechsel tritt so lange ein, bis die Flüssigkeit durch Brom nicht mehr entfärbt wird; alsdann fällt ein schweres, gelbliches Oel heraus. Dasselbe wurde noch nicht näher untersucht.

Behandelt man die pag. 59 beschriebene „Methylsäure“ $C_{14}H_{10}N_2O_4$ mit conc. Schwefelsäure, so löst sie sich mit roter Farbe auf, und beim Verdünnen fällt eine gelbe Säure aus. Dieselbe löst sich in Ammoniak mit blutroter Farbe auf, und die Lösung lässt nach einiger Zeit ein orangegelbes Pulver fallen. Säure und gelbes Produkt sind identisch mit dem obigen Körper $C_{22}H_{17}N_3O_6$ resp. dessen Ammoniakprodukt.

Einwirkung von Ammoniak auf den Phtalyldicyanessigester.

Phtalimidyldicyanessigester.



Erwärmt man den Phtalyldicyanessigester mit Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt die Masse bald zu einem gelben Brei von feinen, filzigen Nadeln. Dieselben werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus absolutem Alkohol erhält man den Körper in Form von feinen, filzigen, weissen Nadeln vom Sp. 168°.

Unlöslich in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser. Unlöslich in kalter Soda.

Analyse: 0,1770 gr. Substanz gaben 0,4156 gr. CO_2 und 0,0712 gr. H_2O.

II. 0,2793 gr. Substanz gaben 0,6574 gr. CO_2 und 0,1095 gr. H_2O.

I. 0,2207 gr. Substanz gaben bei 14° t. und 726 mm. Druck 23,5 ccm. Stickgas.

II. 0,1250 gr. Substanz gaben bei 10° t. und 724 mm. Druck 13,8 ccm. Stickgas.

Daraus berechnet sich die Formel: $C_{18}H_{15}N_3O_4$.

ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_4$	gef.: I.	II.
C = 64,09 %	C = 64,03 %	64,18 %
H = 4,45 %	H = 4,47 %	4,39 %
N = 12,46 %	N = 12,36 %	12,58 %

Der Körper ist also aus dem Phtalyldicyanessigester entstanden durch Aufnahme von Ammoniak und Abspaltung von Wasser, und demnach wohl zu bezeichnen als Phtalimidyldicyanessigester.

Derselbe gibt bei ähnlichen Aufspaltungsversuchen wie der Phtalyldicyanessigester eine Reihe gut kristallisierender, jedoch noch nicht näher untersuchter Produkte.

Zum Schlusse meiner Arbeit möchte ich hinzufügen, dass ich das Studium dieser Verbindungen fortsetzen werde und vor allem suchen werde, ihre Konstitution festzulegen. Ich gedenke den Malonester der gleichen Reaktion, wie sie mit dem Cyanessigester vorgenommen wurde, zu unterwerfen, und hoffe so zu aufklärenden Beziehungen zu gelangen. Ebenso werde ich versuchen, durch Oxydationen zu den Muttersubstanzen zu gelangen. Ein Mittel, die Cyangruppen zu eliminieren, dürfte vielleicht in der Anwendung der Mendins'schen Reaktion, der Reduktion der Cyangruppen in alkoholischer Lösung durch Natrium zu den entsprechenden Aminen und Zerstörung der Amidogruppen durch salpetrige Säure, liegen.